ÜBER
ANGEBLICHE OXYSULFURETE DES KUPFERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

THEODOR KLICHE

APOTHEKER

AUS PAKOSCH (PROV. POSEN).

BERLIN 1890.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0014

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN GEHEIMEN REGIERUNGS-RAT

PROFESSOR DR. POLECK

IN AUFRICHTIGER

DANKBARKEIT UND EHRERBIETUNG

SOWIE

SEINER TEUREN PFLEGEMUTTER

FRAU LANDGERICHTSRAT VON FLANSZ

IN DANKBARKEIT

ZUGEEIGNET

VOM VERFASSER.

Über angebliche Oxysulfurete des Kupfers.

Einleitung und Litteratur.

Unter Sulfureten versteht man Verbindungen eines Metalles mit Schwefel, welche basische Eigenschaften zeigen, während wir mit Oxysulfureten diejenige Klasse von Körpern bezeichnen, welche Verbindungen eines Metalles mit Schwefel und Sauerstoff sind, sich also aus Schwefelmetall und Oxyd zusammensetzen.

Die Klasse der Oxysulfurete hat nur wenige Repräsentanten. Es sind uns Oxysulfurete des Calciums bekannt, z. B. 3CaS, CaO, welches sich bei dem Röstprozefs der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren bildet. Auch bei der Herstellung der Calciumpolysulfide durch Kochen von Ätzkalk mit Schwefel entstehen, wenn ersterer in reichlichem Überschufs angewendet wird, neben Calciumthiosulfat auch Oxysulfurete, welche sogar krystallisiert erhalten werden können, z. B. $2CaO \cdot CaS_3 + 10H_2O$ und $3CaO \cdot CaS_3 + 14H_2O$.[1] Auch in der Natur findet sich ein Antimonoxysulfuret in roten Krystallen, das Rotspiefsglanzerz, von der Zusammensetzung $Sb_2O_3 2(Sb_2S_3)$, und künstlich wird ein Präparat von derselben Zusammensetzung, der Antimonzinnober, durch Erhitzen eines Gemisches von Antimonchlorid oder Brechweinstein mit Natriumthiosulfat hergestellt. Auch die veralteten Präparate *Hepar-* und *Crocus antimonii* sollen dieses Oxysulfuret enthalten.

Im Jahre 1846 veröffentlichte Pelouze, Münzchemiker zn Paris, Arbeiten über eine neue Methode der Kupferbestimmung auf mafsanalytischem Wege mittels Schwefelnatrium, wobei er den gefällten schwarzen Körper als Oxysulfuret des Kupfers erkannte. In der ersten Arbeit[2] berichtet er folgendes:

[1] Flückiger, Pharm. Chemie 1888, Bd. I, S. 26.

[2] Journ. f. prakt. Chemie 1846, Bd. 37, S. 454 (aufgenommen aus Compt. rend., Bd. XXII, p. 185).

„Man glaubte bisher, dafs der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man ein lösliches Schwefelalkali in eine warme Auflösung eines Kupfersalzes bringt, Kupfersulfid sei. Es ist aber eine Verbindung von Kupfersulfuret mit Kupferoxyd, gebildet aus 5 Äqu. Sulfid und 1 Äqu. Oxyd. Ich wurde zu dieser Untersuchung durch die Beobachtung geführt, dafs zur Ausfällung derselben Menge ammoniakalischen Kupferoxydnitrats eine bei weitem gröfsere Menge Schwefelnatrium bei gewöhnlicher Temperatur, als beim Siedepunkte nötig war, und dafs eine Kupfersolution sich entfärbt, wenn man sie mit darin verteiltem Kupfersulfid kocht, was sich aus der Vereinigung des Sulfurets mit dem Oxyde des Kupfers erklärt. Unabhängig von der Analyse, welche ich mit dieser neuen Verbindung unternahm, habe ich beobachtet, dafs gut gewaschenes Kupfersulfid mit Kupfersulfat gekocht diesem Salze das Oxyd entzieht und die Schwefelsäure frei und rein im Wasser zurückläfst. Die Eigentümlichkeit des Ammoniaks, die blaue Farbe des Kupfersalzes so sehr zu erhöhen, begründet das letztere analytische Verfahren; ich habe aber gefunden, dafs eine noch andere viel wichtigere Eigenschaft desselben hier mitwirken mufs, ohne welche die Bestimmung des Kupfers mittels normaler Schwefelalkalilösung vielleicht gar nicht möglich wäre. Das Ammoniak verhindert nämlich die Fällung der Kupfersalze durch unterschwefligsaure Alkalien. Diese finden sich bekanntlich fast immer in den Schwefelalkalien und erzeugen sich überdies bei der Berührung derselben mit der Luft. Sie sind nur in ungekannten Mengen vorhanden oder bilden und verändern sich überdies jeden Augenblick. Die neutralen oder sauren Kupfersalze werden ebenfalls davon zersetzt, indem sie Kupfersulfuret erzeugen. Ammoniak verhindert nun diese Zersetzung nicht blofs bei den Hyposulfiten, sondern auch bei den Sulfiten und Hyposulfaten. In gleicher Weise verhindert das in genügender Menge vorhandene Ammoniak die Fällung der Kupfersalze durch kohlensaure oder ätzende Alkalien, welche sich auch in den löslichen Schwefelalkalien finden können.“

In einer zweiten Abhandlung[1] bespricht Pelouze die Entstehung des Oxysulfuretes ausführlicher:

„Fällt man bei gewöhnlicher Temperatur, so enthält der Niederschlag den Schwefel und das Kupfer zu gleichen Äquivalenten, er ist also CuS. Kocht man diesen gut ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnten salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxydlösungen, so entfärben sie sich. Fügt man noch Ammoniak hinzu, so ist die Absorption des Oxydes durch die Schwefelverbindung noch viel schneller und wenn die Menge Ammoniak beträchtlich und das Oxyd im Überschufs vorhanden ist, so ist dieser Niederschlag, wenn die Temperatur nicht über 75° bis 80° gestiegen ist, ein Oxysulfür = 5CuS, CuO von konstanter Zusammensetzung.

[1] Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 38, S. 408 (aufgenommen aus Annales de chimie et de physique, Ser. III, Tome XVII.

Man kann hieraus schliefsen, dafs diese Verbindung nicht auf salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxydammoniak wirkt.

Erhöht man die Temperatur bis gegen 90° und besser noch gegen 95° bis 100°, so kann dieses Oxysulfür noch eine neue Quantität Oxyd aufnehmen. Es bleibt aber eine gewisse Menge zu Oxydul reduziertes Kupfer in der Lösung, ohne diese zu färben, neben einem oder mehreren Oxysulfüren, was man leicht mit Schwefelnatrium erkennt.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dafs man ebensowenig bei einer sehr niedrigen als bei einer sehr hohen Temperatur operieren darf. Glücklicherweise ist die Sache leicht zu erledigen. Das Oxysulfür 5CuS, CuO bildet sich schon bei 50° bis 60° und erst bei 80° bis 85° fängt es an auf Kupferoxydammoniak weiter einzuwirken, und man kann es leicht dahin bringen, diese Grenze nicht zu überschreiten; man braucht der siedenden Flüssigkeit nur noch Ammoniak hinzuzufügen, wodurch die Temperatur soweit sinkt.

Der Körper 5CuS, CuO ist eine ganz bestimmte Verbindung; denn unabhängig von der Analyse, die mit Sorgfalt angestellt war, habe ich mich überzeugt, dafs 1,0 Kupferoxyd, um gefällt zu werden, dieselbe Menge Schwefelnatrium bei 60° bis 80°, bei 85° und 90° erfordert, wenn das Kochen nicht zu lange unterhalten wurde; man bedarf fast desselben Volumens; erst nach sehr lange fortgesetztem Kochen mufs man etwas mehr Schwefelnatriumlösung hinzufügen. Jedenfalls scheint es mir am besten zu sein, die Flüssigkeit bei 75° zu erhalten, bei welcher Temperatur sich das Schwefelkupferoxyd 5CuS, CuO sehr schnell bildet. Ich schlage daher vor, die Analysen bei einer Temperatur von etwas mehr als 75° anzustellen."

Gleichfalls im Jahre 1846 berichtete Maumené[1] über andere bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf metallisches Kupfer entstandene Oxysulfurete. Unter dem Titel: „Über das Verhalten der Metalle zur Schwefelsäure" teilt Maumené folgendes mit:

„Wenn Kupfer mit Schwefelsäure erwärmt wird, so bildet sich aufser schwefelsaurem Salze und schwefliger Säure auch jedesmal ein schwarzes, dem Kupferoxyd ähnliches Pulver. Der jüngere Barruel hielt dieses Pulver für Schwefelkupfer. Der pulverige Absatz zeigt zuerst eine hellbraune Farbe, wird allmählich immer dunkler und zuletzt schwarz. Die Analysen zeigten ebenfalls, dafs die Substanz sich kontinuierlich ändert. Bei Beginn der Entwickelung der schwefligen Säure trübt sich die Flüssigkeit und ein hellbraunes Kupfersulfür scheidet sich aus, welches an der Luft im höchsten Grade veränderlich ist. Man gielst die Mischung in von Luft befreites Wasser, wäscht mit ausgekochtem Wasser in Kohlensäure-Atmosphäre und trocknet im luftverdünnten Raume. Die

[1] Annales de chimie et de physique Ser. III, Tome XVIII (auch Journ. f. prakt. Chemie Bd. 40, S. 105).

Analyse ergiebt, dafs die Substanz Kupfersulfür ist. Dies gebildete Sulfür bleibt nicht lange unverändert, es wird schwarz, und wenn man die Operation nach Verlauf einer gewissen Zeit unterbricht und das Produkt sammelt, so erhält man immer verschiedene Resultate, deren Abänderung man aber leicht übersehen kann. Das Sulfür verbindet sich gleich nach seiner Bildung mit Oxyd und giebt die Verbindung:

$$Cu_5S_2O = 2Cu_2S,\ CuO,$$

geht dann in die Verbindung:

$$Cu_3S_2O = 2CuS,\ CuO$$

über und endlich durch Anlagerung von Oxyd in CuS, CuO:

$$2CuS,\ CuO + CuO = 2(CuS,\ CuO).$$

Wie man leicht einsieht, ist es nicht möglich, eines dieser drei Produkte nach Willkür von konstanter Znsammensetzung zu erhalten. Man mufs der Umwandlung der Produkte durch häufiges Unterbrechen Schritt für Schritt folgen und die erhaltenen Produkte der Reihe nach analysieren. So fand ich nach Entwickelung etwa eines Fünftels der schwefligen Säure: $Cu_5S_2O = 2Cu_2S,\ CuO$. Demnach kann das Kupfersulfür wie das Sulfid eine wirkliche Verbindung mit dem Oxyd eingehen. Nach den Untersuchungen von Pelouze weifs man, dafs das Sulfid mit dem Oxyd eine Verbindung 5CuS, CuO und noch andere bilden kann. Hier bildet das Sulfür eine Verbindung, die dem von Favre und mir vor einigen Jahren beschriebenen Oxyde $Cu_5O_3 = 2Cu_2OCuO$ analog ist. Nach Entwickelung von etwa zwei Dritteln der schwefligen Säure ist der Bodensatz $Cu_3S_2O = 2CuS,\ CuO$.

Das endliche Produkt hat fast immer die Zusammensetzung: $Cu_2SO = CuS,\ CuO$. Die Bildung des Sulfürs und infolgedessen die von Oxysulfureten findet niemals in sehr grofser Menge statt.

In einer grofsen Reihe von Versuchen, wenn nicht bei allen, bleibt metallisches Kupfer dem Oxysulfuret beigemengt. Man kann dies dadurch vermeiden, dafs man geschmolzenes Kupfer in Wasser gieſst und dieses anwendet. Das Schmelzen hat zugleich den Vorteil, dafs man dadurch die gröfsere Portion einer in Säuren unlöslichen Substanz wegschafft, von der sich auf den Spänen immer mehr oder weniger findet, und die sich dann während der Einwirkung so konzentriert, dafs ihr Gewicht oft $^1/_{20}$ des Oxysulfurets ausmachen kann, so dafs man es mit in Rechnung ziehen mufs.

Um die Bildung von Oxysulfureten zu erklären, wird man annehmen müssen, dafs bei der ersten Einwirkung der Säure auf das Metall dieses Schwefel und Sauerstoff getrennt aufnimmt, um Schwefelmetall und Oxyd zu bilden. Daneben aber findet dann auch noch die gewöhnliche Reaktion unter Bildung von schwefelsaurem Salz und schwefliger Säure statt."

Soweit Maumené. Seine Behauptungen haben durch Spencer Pickering Widerspruch erfahren, welcher sehr eingehend die Reaktion studiert hat und in den Niederschlägen ausnahmslos nur Kupfer und

Schwefel, nie aber Sauerstoff fand. Spencer Pickering veröffentlichte im Jahre 1878 seine Untersuchungen[1] unter dem Titel: „Die Wirkung der Schwefelsäure auf Kupfer".

Folgende Hauptreaktionen treten hierbei auf:

I. $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

II. $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$.

Neben diesen Hauptreaktionen treten noch einige Nebenreaktionen auf, indem die Schwefelsäure auf das gebildete Sulfür weiter einwirkt:

I. $Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

II. $CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

Der zurückbleibende schwarze Körper enthält stets nur Kupfer und Schwefel, niemals aber Sauerstoff. (§ 2.)

Sobald das Kupfer angegriffen wird, bildet sich zuerst braunes, später bei Zunahme des Niederschlages sich schwarz färbendes Sulfür und wasserfreies Sulfat, während die Schwefelsäure das entstehende Wasser aufnimmt. Im Hals der Flasche und in der Leitungsröhre erscheint eine geringe Schwefelablagerung, jedoch erst, wenn das Kupfer fast oder ganz gelöst ist. Schwefelwasserstoff konnte weder durch vorgeschlagene Silbernitratlösung noch durch mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Filtrierpapier nachgewiesen werden. Das gebildete Schwefelkupfer wurde bei 100° getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, um etwa vorhandenen freien Schwefel zu entfernen. Aus der Thatsache, dafs freier Schwefel immer vorhanden ist, auch öfter in höherem Prozentsatz als im Sulfid, wird auf seine völlige Löslichkeit im Schwefelkohlenstoff geschlossen. Im Gegensatz zu Maumené, welcher die leichte Oxydationsfähigkeit des schwarzen Niederschlages betont, erscheinen die dagegen angewandten Vorsichtsmafsregeln unbegründet, nachdem angestellte Versuche ergeben hatten, dafs dieses Schwefelkupfer sich fast gar nicht an der Luft und beim Trocknen oxydiert. (§ 4.)

Die Einwirkung der Säure auf das Metall findet schon bei 19°, jedoch äufserst langsam statt; je höher die Temperatur steigt, desto energischer ist die Einwirkung. Das Verhältnis des gebildeten Sulfürs zum Sulfat beträgt, wenn bei 100° oxydiert wurde, ungefähr 2 : 3. Bei höheren Temperaturen wird weniger Sulfür und mehr Sulfat gebildet und bei 270° entsteht gar kein Sulfür mehr, sondern nur Sulfat. (§ 5.)

Dafs auch Nebenreaktionen eintreten, zeigt der Umstand, dafs in einigen Fällen nicht nur Sulfür, sondern auch Sulfid und sogar freier Schwefel gefunden wurde. Um zu konstatieren, ob diese Körper etwa durch Zersetzung des thatsächlich doch zuerst entstehenden Sulfürs gebildet werden, wurde Sulfür sowohl wie auch Sulfid mit Schwefelsäure behandelt und folgende Zersetzungen gefunden:

I. $Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

II. $CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

[1] Journal of the chemical soc. 1878, Vol. 33 (Transactions p. 112).

Die der ersten Gleichung gemäfse Reaktion trat bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer erst dann ein, wenn alles metallische Kupfer gelöst war, und die der zweiten Gleichung entsprechende gewöhnlich erst, wenn alles Sulfür in Sulfid verwandelt war. (§ 6.)

Was die Art der Entstehung des Kupfersulfürs anbetrifft, so ist die Annahme falsch, dafs es durch etwa auftretenden Schwefelwasserstoff gebildet wird, oder dafs es durch direkte Vereinigung von metallischem Kupfer mit etwa frei gewordenem Schwefel entsteht. Beide Annahmen werden durch mehrere Gründe widerlegt; die letztere auch dadurch, dafs niemals in dem schwarzen Körper freier Schwefel gefunden wurde, so lange noch metallisches Kupfer vorhanden war, sondern erst, wenn das Kupfersulfuret durch die Säure zersetzt wurde. Alle hierüber angestellten Versuche zeigen, dafs dieser freie Schwefel, weit entfernt, die Ursache der Bildung dieser Kupfersulfurete zu sein, im Gegenteil das Produkt ihrer Zersetzung ist, und dafs die Säure nicht eher das Sulfuret angreift, bevor nicht das metallische Kupfer gänzlich verschwunden ist. (§ 7.)

Die geringen, im Halse der Entwickelungsflasche sowie im Leitungsrohr auftretenden Mengen von Schwefel werden, wie schon erwähnt, nur beobachtet, wenn das Sulfuret der weiteren Einwirkung von Schwefelsäure ausgesetzt wird. Da kein Schwefelwasserstoff auftritt, kann auch der Schwefel nicht durch gegenseitige Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff entstanden sein. Das Schwefelsublimat ist also jedenfalls durch das Bestreben des Schwefels, an den Wänden des Gefäfses heraufzukriechen, sowie sich mit Gasen oder Dämpfen zu verflüchtigen, erklärt. (§ 12.)

Zum Schlufs wendet sich Pickering gegen Maumené, nachdem er berichtet hat, dafs Berzelius bei der Kupferbehandlung mit Schwefelsäure die Bildung eines schwarzen Körpers erwähnt, welcher „Kupfersulfür zu sein scheint". Barruel fand auch ein Kupfersulfuret, jedoch scheinen beide keine quantitative Analyse gemacht zu haben. Es erscheint verwunderlich, dafs Maumené nicht erkannt hat, dafs die Zusammensetzung des schwarzen Körpers stets an Kupfer und Schwefel hundert Prozent betrage. Die Erklärung dafür liegt vielleicht in der unverständlichen Stelle,[1] in welcher er sich auf einen „in Säuren unlöslichen Stoff", den er durch Körnen des Kupfers teilweise auszuscheiden versucht, beruft, der in grofsen Mengen in den Kupferspänen vorkam und der sich in den Kupfersulfureten konzentrierte und dadurch ihr Gewicht um ein Zwanzigstel vermehrte, so dafs letzteres bei den Analysen in Berechnung gezogen werden mufste. Freilich giebt Maumené nicht an, in welcher Weise er dies berechnet hat. Es wird nun auf die Unwahrscheinlichkeit hingewiesen, dafs die Maumené'schen Präparate Kupferoxysulfide gewesen sein sollen. Der einzige Beweis, den Maumené beifügt, ist die Thatsache, dafs Pelouze ein Oxysulfuret $5CuS, CuO$ erhalten habe. Im übrigen sind die Analysen Maumené's ungenau und der freie

[1] p. 316, Annal. de chimie et de phys. Ser. III, Tome XVIII.

Schwefel ist überhaupt nicht berücksichtigt. Die Bildung von Oxysulfureten bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer wird aber besonders dadurch im höchsten Grade unwahrscheinlich, dafs man annehmen mufs, dafs Kupferoxyd bei Gegenwart von starker Schwefelsäure entsteht und unangegriffen bleibt. Auch die Thatsache, dafs die braune Farbe des zuerst gebildeten Sulfürs später in eine schwarze übergeht, ist kein Beweis dafür, dafs aufser dem Sulfuret sich hier noch ein anderer Körper bildet, und die braune Farbe scheint nur in der äufserst feinen Verteilung ihren Grund zu haben.

Aufser diesen drei auszugsweise angeführten Arbeiten sind, soviel Verfasser weifs, weitere Angaben in der Litteratur über die Oxysulfurete des Kupfers nicht vorhanden.

Eigene Untersuchungen.

I. Vorbemerkungen.

Von den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel ist bekanntlich das Sulfür die beständigere, die sich selbst in feuchtem Zustande nur wenig verändert und erst beim Rösten oxydiert und zersetzt wird. Die höhere Schwefelverbindung, das Sulfid, giebt dagegen sehr leicht einen Teil ihres Schwefels ab und ist auch äufserst leicht oxydierbar. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich sehr leicht unter Abgabe von Schwefeldioxyd und Schwefeldämpfen. Wird es in einem Glasrohr, durch welches indifferente Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxyd, geleitet werden, schnell auf 200° bis 300° und höher erhitzt, so wird Schwefel abgespalten und sublimiert als solcher an dem kälteren Teile des Rohres. Bleibt das Sulfid längere Zeit an der Luft liegen, so schreitet die Oxydation um so schneller fort, je feuchter die Luft ist, der es ausgesetzt wird. Jedoch ist seine Oxydationsfähigkeit je nach der Bereitungsweise verschieden. Das mittels Schwefelwasserstoff aus Kupferoxydlösungen gefällte Sulfid erscheint zuerst als braunschwarzer Niederschlag, welcher sich aber sehr bald grünschwarz färbt. Schon beim Auswaschen bildet sich Kupfersulfat, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur des Waschwassers liegt, und ebenso ist die Oxydation beim Trocknen der Höhe der Temperatur entsprechend. Dafs die Farbe des gefällten Sulfids eigentlich eine braune ist und nur durch den Gehalt an Sulfat grün wird, bestreitet Pickering[1] in seiner Arbeit über die Wirkung der Schwefelsäure auf Kupfer. Die Farbenänderung desselben von braunschwarz in grün-

[1] Journ. of the chem. Soc. 1878, Vol. 33, Transact. § 4, Anm.

schwarz erklärt er mit der Annahme, dafs dieser Körper in fein verteiltem Zustande, in welchem er sich während der Fällung thatsächlich befindet, bräunlichschwarz, in dichterem Zustande aber grünschwarz erscheint.

Das Auswaschen des Sulfids hat seine grofsen Schwierigkeiten, da der Körper, sobald die freie Säure oder die Salzlösung durch das Waschen entfernt ist, in den von Spring[1] geschilderten Colloidalzustand übergeht und das Filtrat bräunlich trübe durchläuft. Da sich bei vorliegender Arbeit sehr häufig Gelegenheit fand, Kupfersulfid durch Fällung herzustellen, so wurde sowohl die eben genannte wie auch die fernere Bemerkung gemacht, dafs es beim Auswaschen mit heifsem Wasser kaum möglich war, das Filtrat schwefelsäurefrei zu bekommen. Kupfer liefs sich nach einiger Zeit im Filtrat nicht mehr nachweisen, dagegen war Schwefelsäure immer, wenn auch in Spuren, vorhanden. Dafs übrigens auch beim Auswaschen des Sulfids mit kaltem Wasser Sulfat gebildet wird, zeigt der Umstand, dafs das Filter mehr oder weniger bläulich gefärbt erscheint und nach dem Trocknen durch das Sulfat korrodiert ist.

Thomsen[2] hat nun gefunden, dafs sehr stark verdünnte Kupferoxydlösungen mit der äquivalenten Menge von Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium nur eine dunkel gefärbte Flüssigkeit geben, die auch nach tagelangem Stehen nicht absetzt. Wird jedoch ein starker Überschufs genannter Fällungsmittel zugesetzt, so tritt die Fällung ein, während das Filtrat, mit Säure versetzt, Schwefel abscheidet. Thomsen fällte daher eine Kupfersulfatlösung in 400 Teilen Wasser mit dem in gleichem Verhältnis in Wasser gelösten doppelten Äquivalent Schwefelnatrium, liefs absetzen, filtrierte die stark gelbe Flüssigkeit, aus welcher durch verdünnte Säuren Schwefel gefällt wurde, ab und fand, dafs der schwarze Niederschlag eine schwefelärmere Verbindung als Sulfid, nämlich Cu_4S_3, war.

Zwei Versuche, der eine mit käuflichem, der andere mit frisch dargestelltem Schwefelnatrium, bestätigten die Angaben Thomsen's vollkommen.

		Berechnet:	I. Produkt. Gefunden:		II. Produkt. Gefunden:	
			1.	2.	1.	2.
Cu_4S_3	Cu	72,41	72,59	71,56	72,50	72,30
	S	27,59	27,08	28,15	27,33	27,79

[1] Spring, Ber. d. d. chem. Ges. 16, S. 1142.

[2] Thomsen, Ber. d. d. chem. Ges., 11. Jahrg. 1878, S. 2043.

Hiernach könnte man, um die Farbenänderung des gefällten Sulfids von braunschwarz in grünschwarz und zugleich die leichte Zersetzbarkeit desselben zu erklären, annehmen, dafs zuerst wirkliches Kupfersulfid von braunschwarzer Farbe gefällt wird, welches sich aber sehr bald in $Cu_4S_3 + S$ zersetzt. Der Körper Cu_4S_3 ist bläulichschwarz und würde derselbe durch den äufserst fein verteilten, aber doch nicht mehr chemisch gebundenen Schwefel die bekannte grünlich-schwarze Farbe annehmen.

Um das sehr leicht oxydierbare Sulfid während des Trocknens vor Oxydation zu schützen, wurde das sorgfältig gewaschene Sulfuret in ein Kölbchen gebracht, in welches mittels eines bis auf den Boden reichenden Rohres gut getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet wurde, während das Kölbchen bis an den Hals in ein auf 100° erhaltenes Paraffinbad eintauchte. Durch die Öffnung des Kölbchens entweicht das mit Wasserdämpfen beladene Kohlendioxyd. In dieser Weise ging das Trocknen ziemlich rasch von statten. Schon beim Kupfersulfid, in bedeutend höherem Mafse aber bei den nach der Methode von Pelouze hergestellten angeblichen Oxysulfureten konnte jedoch die Bemerkung gemacht werden, dafs dieselben, auch wenn sie bis 36 Stunden in diesem Apparate getrocknet worden waren, immer noch Spuren von Wasser enthielten. Die Temperatur wurde deshalb zuerst auf 110°, dann auf 120° und endlich auf 125° erhöht; jedoch auch dann gelang es nicht, das betreffende Präparat wasserfrei zu erhalten. Dieselbe Erfahrung hat, wie sich später herausstellte, auch Raschig[1] mit seinen Schwefelkupferverbindungen gemacht, dafs es nämlich „in den meisten Fällen nicht möglich war, durch Trocknen bei 115° das Wasser aus den Niederschlägen zu vertreiben.“ Sobald eine höhere Temperatur als 125° angewandt wurde, entwich zugleich mit dem Kohlendioxyd auch schweflige Säure. Die Thatsache, dafs Kupfersulfid im Kohlendioxydstrom bei 130° bis 150° unter Bildung von schwefliger Säure zu Sulfür reduziert wird, erwähnt Spencer Pickering[2] und fand sich dieselbe bei mehreren Versuchen bestätigt. Jedenfalls giebt das Kohlendioxyd Sauerstoff ab, während schweflige Säure und Kohlenoxysulfid auftritt, welches letztere bekanntlich bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf siedenden Schwefel in reichlicheren Mengen gebildet wird.[3] Weitere

[1] Raschig, Liebig's Annalen d. Chemie 1885, Bd. 228, S. 12.
[2] Pickering, Ber. d. d. chem. Ges. 1881, 14. Jahrg., S. 2227.
[3] Gorup-Besanez, Anorg. Chemie, Kohlenoxysulfid.

Versuche, das Sulfid bei 150° bis 180° möglichst schnell zu trocknen, bestätigten die schon erwähnte Thatsache, dafs die Oxydation mit der Steigerung der Temperatur Schritt hält. Der Umstand, dafs das Sulfid fast stets Sulfat enthält, erklärt auch die Anwesenheit von Wasser, da bekanntlich das Sulfat 5 Äquivalente Wasser enthält, von welchen 4 Äquivalente bei 100° und das letzte erst über 200° entweicht. Da die Menge des vorhandenen Wassers aber so aufserordentlich gering ist, so wurde das Sulfid sowohl wie auch die anderen Präparate meist im Kohlendioxydstrom in der oben angegebenen Weise bei 110° bis 115°, einzelne Präparate auch über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dafs das Kupfer als Oxyd und nur ausnahmsweise als metallisches Kupfer durch Fällung mit Zink, der Schwefel aber stets als Baryumsulfat bestimmt wurde. Behufs Oxydation wurden die Sulfurete in den meisten Fällen mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, oder mit Brom behandelt. Letzteres Oxydationsmittel ist sehr zu empfehlen, da es die Sulfurete leicht und schnell bei nur sehr geringer Wärme löst, während Kaliumchlorat mit Salzsäure, oder rauchende Salpetersäure, oder auch Königswasser sich wenig eignen, da sie aufserordentlich lange Zeit zur vollkommenen Oxydation des Schwefels brauchen und eine höher gesteigerte Temperatur nicht zulässig ist, da sich dann der Schwefel leicht zusammenballt und der Einwirkung der Oxydationsmittel in viel stärkerem Mafse widersteht.

II. Darstellung und Untersuchung der nach der Methode von Pelouze erhaltenen Präparate.

Pelouze hat seine titrimetrische Kupferbestimmung mit gutem Erfolge angewandt, um den Kupfergehalt der Münzen zu erfahren. Diese Methode, welche ja in allen Lehrbüchern angegeben wird, kann aber niemals in Betracht kommen, wo es sich um eine genaue Bestimmung des Metalles handelt. Dafs sie ungenaue Resultate geben mufs, liegt an der fehlenden scharfen Endreaktion, indem die allerdings farblos gewordene Flüssigkeit noch Kupferoxydul enthält, welches sich bekanntlich in ammoniakalischer Lösung äufsert schnell oxydiert und die Flüssigkeit wieder blau erscheinen läfst. Die Methode ist deshalb von Mohr[1] in der Weise abgeändert worden, dafs er in kalter Lösung

[1] Mohr, Lehrbuch der analyt. Titriermethode, 3. Aufl., p. 429.

mit Schwefelnatrium fällt, wobei das gesamte Kupfer als Sulfid niedergeschlagen wird, während Künzel[1] ebenfalls das ganze Kupfer, aber in der Siedehitze, fällt, so dafs auch das in der entfärbten Lösung enthaltene Oxydul als Sulfür mit in den Niederschlag übergeht. Bei beiden zuletzt genannten Methoden ist es deshalb auch möglich, scharfe Endreaktionen in Anwendung zu bringen und demgemäfs auch recht gute Resultate zu erhalten.

Pelouze findet, dafs der durch Fällung einer heifsen ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium entstandene Körper ein Oxysulfuret ist und erhält eben denselben durch Kochen einer ammoniakalischen oder neutralen Kupferoxydlösung mit Sulfid. Es erscheint deshalb zweckmäfsig, zuerst die Entstehung der betreffenden Körper in ammoniakalischer, sodann in neutraler oder saurer Lösung zu besprechen.

1. Entstehung der angeblichen Oxysulfurete in ammoniakalischer Lösung.

Bei der Darstellung dieser Präparate wurde Kupfersulfat, in einzelnen Fällen auch Nitrat, Chlorid oder auch Acetat angewandt, was jedoch für die Zusammensetzung der Körper ohne Einflufs war. Die ammoniakalische Kupferlösung wurde in einem Becherglase auf 75 bis 80° erhitzt und mit frisch bereiteter Schwefelnatriumlösung unter Einhaltung der genannten Temperatur möglichst schnell bis zur Entfärbung titriert. Der nach dem Absetzen schnell dekantierte und gut gewaschene Niederschlag wurde in der oben beschriebenen Weise bei 110 bis 115° im Kohlendioxydstrom getrocknet.

Die Resultate einer ganzen Anzahl verschiedener, nach einander hergestellter Präparate zeigten eine so bedeutende Abweichung von einander, dafs angenommen werden mufste, irgend welche Fehler seien bei der Darstellung der Präparate gemacht. Fehler bei den Analysen waren ausgeschlossen, weil die Analysen von denselben Körpern übereinstimmten. Da nun bei der Herstellung in der farblosen Flüssigkeit Kupferoxydul zurückbleibt, dieses aber durch vielleicht zuviel zugesetztes Schwefelnatrium als Kupfersulfür in den Niederschlag mit übergehen mufste, so schien in nicht genauer Einhaltung der Endreaktion die Fehlerquelle zu liegen und wurde deshalb die Fällung nun im geschlossenen Kolben in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Den-

[1] Künzel, Journ. f. prakt. Chemie 88, p. 486.

noch gelang es nicht, unter den verschiedenen so hergestellten Präparaten übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die Zusammensetzung des Präparates sollte nach Angabe von Pelouze sein:

$$Cu_6S_5O = 5\,CuS, CuO$$

Berechnet:

$$\begin{cases} 6\,Cu = 68{,}23 \\ 5\,S = 28{,}88 \\ 1\,O = 2{,}89 \end{cases}$$

Bei den vorliegenden Präparaten schwankte jedoch der Prozentsatz des Kupfers zwischen 69 bis 73 Proz., der des Schwefels von 28 bis 22 Proz.

Da sich im käuflichen Schwefelnatrium öfters Natriumthiosulfat findet, welches unter Umständen Kupferlösungen fällt, selbst aber durch ammoniakalische Kupferoxydlösung zu schwefelsaurem Salz[1] oxydiert wird, so wurde beabsichtigt, die auf diese Weise entstandene Schwefelsäure mit Baryumnitrat auszufällen und so das Thiosulfat zu bestimmen. Eine sehr starke Baryumsulfatfällung führte zu der Vermutung, dafs das Schwefelnatrium sehr stark thiosulfathaltig sei. Auf Zusatz von Salzsäure gab dasselbe jedoch nur eine ganz geringe Trübung; es konnte die bei dem angegebenen Versuche in so grofser Menge auftretende Schwefelsäure also nicht von dem Thiosulfat herrühren.

Während bei den früheren Fällungen das Filtrat unberücksichtigt geblieben war, wurde nun ein Präparat bei 75° durch Fällung einer ammoniakalischen Kupfernitratlösung mittels Schwefelnatrium hergestellt. Das Filtrat enthielt reichlich schwefelsaures Ammon. Ebenso als die Versuche mit ammoniakalischer Chlorid- und später mit Acetatlösung angestellt wurden, traten bedeutende Mengen von Schwefelsäure im Filtrat auf. Letztere mufste also wohl aus dem Schwefel des Kupfersulfurets direkt durch Oxydation entstanden sein.

Um letztere Annahme zu beweisen, wurde frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Kupfersulfid mit stark ammoniakalischer Kupfernitratlösung (später bei einem anderen Versuch mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung) übergossen und die Flüssigkeit eine halbe Stunde in einer Temperatur von ungefähr 70 bis 80° erhalten. Das Filtrat enthielt reichliche Mengen von Schwefelsäure und der Rückstand hatte eine ähnliche Zusammensetzung, wie die früher durch Fällung entstandenen

[1] O. Loew, Journ. f. prakt. Chemie 18, p. 298.

Präparate. Nach Angabe von Pelouze soll sich eine Kupferoxydlösung beim Kochen mit Sulfid entfärben. Bei dem eben angeführten Versuche, der in offener Schale ausgeführt wurde, geschah dies nicht, ebenso auch nicht, als das Sulfid mit Oxydlösung gekocht wurde. Der Grund hierfür liegt einfach in der schnellen Oxydation des sich bildenden Oxyduls durch die Luft. Bei einer Wiederholung des Versuchs im mit Ventil versehenen Kolben unter Anwendung nicht zu konzentrierter Lösungen trat deshalb auch eine teilweise Entfärbung ein.

Was nun den chemischen Vorgang bei Bildung der angeblichen Oxysulfurete anbetrifft, so giebt Pelouze in seiner Arbeit nicht genauer an, in welcher Weise er sich die Bildung der genannten Körper dachte. Er sagt nur in seiner ersten Abhandlung, dafs „Kupfersulfid mit Sulfat (oder Nitrat) gekocht dem letzteren das Oxyd entzieht und die Schwefelsäure frei und rein im Wasser zurückläfst". Wäre diese Auffassung die richtige, so mufste bei Anwendung von Nitrat oder Acetat nach Aufnahme des Oxyds durch das Sulfid reine Salpetersäure oder Essigsäure zurückbleiben. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es findet sich auch hier, wie schon erwähnt, stets neben der Salpetersäure oder Essigsäure Schwefelsäure vor. In der zweiten Abhandlung spricht Pelouze ebenfalls von einer „Absorption des Oxydes durch die Schwefelverbindung". Er dachte sich also den Vorgang etwa folgendermafsen:

I. $6\,Cu(NO_3)_2 + 5\,Na_2S = 10\,NaNO_3 + 5\,CuS + Cu(NO_3)_2$,
II. $5\,CuS + Cu(NO_3)_2 + H_2O = 5\,CuS, CuO + 2\,HNO_3$,

oder bei Anwendung von Kupfersulfat:

II. $5\,CuS + 5\,CuSO_4 + H_2O = 5\,CuS, CuO + H_2SO_4$.

Jedoch gäbe diese Formel keinen Aufschlufs über die Entstehung der Schwefelsäure bei Anwendung von Nitrat oder Acetat. Nun bemerkt Pelouze aber selber, dafs „eine gewisse Menge zu Oxydul reduziertes Kupfer in der Lösung, ohne diese zu färben, bleibt". (Natürlich spricht er hier nur von der ammoniakalischen Lösung, denn in neutraler oder saurer Lösung ist die Anwesenheit von Kupferoxydul nicht denkbar.) Über die Entstehung dieses Oxyduls giebt er gar keinen Aufschlufs, und es ist unmöglich, dieselbe, sowie die Entstehung der Schwefelsäure zu erklären, wenn man an der Annahme festhält, dafs das Sulfid das Oxyd absorbiere. Vielmehr kann nach den angeführten Thatsachen die Entstehung der Schwefelsäure nur so gedacht werden, dafs der Schwefel aus dem Sulfuret abgespalten und durch das

Kupferoxyd oxydiert wird, wobei das letztere sich zu Oxydul reduziert. Folgende Gleichungen dürften, wenn hier Oxysulfurete entstehen, den dabei stattfindenden Vorgang ausdrücken:

I. $6Na_2S + 6Cu(NO_3)_2 = 6CuS + 12NaNO_3$,

II. $8Cu(NO_3)_2 + 6CuS + 9H_2O + 18NH_3 = 5CuS,\ CuO + 4Cu_2O + (NH_4)_2SO_4 + 16NH_4NO_3$,

oder bei Anwendung von Kupfersulfat:

II. $8CuSO_4 + 6CuS + 9H_2O + 18NH_3 = 5CuS,\ CuO + 4Cu_2O + 9(NH_4)_2SO_4$.

In einer nachträglich gefundenen Arbeit von Raschig „Über die Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelmetalle“[1] wird der chemische Prozefs bei der Einwirkung von ammoniakalischer Kupferchloridlösung auf Kupfersulfid und die Entstehung der dabei auftretenden Schwefelsäure ähnlich erklärt. Raschig stellt folgende Gleichung auf:

$$CuS + 7CuCl_2 + 4H_2O = 4Cu_2Cl_2 + H_2SO_4 + 6HCl.$$

Um nun gewichtsanalytisch den Beweis zu liefern, dafs der dem Sulfid entzogene Schwefel thatsächlich als Schwefelsäure in dem Filtrat vorhanden ist, wurde 1,268 reines Kupfersulfat gelöst und kalt mit genau so viel frischer Schwefelnatriumlösung versetzt, dafs das gesamte Kupfer ausgefällt wurde, aber kein Überschufs von Schwefelnatrium vorhanden war. Das angewandte Sulfat entspricht 0,483 Sulfid. Dieses letztere wurde nun, um einen Verlust beim Auswaschen durch Zurückbleiben auf dem Filter zu vermeiden, mit der Natriumsulfat enthaltenden Flüssigkeit zusammen mit einer genau 2 g Kupfersulfat enthaltenden ammoniakalischen Lösung in einem Glasrohr eingeschmolzen und ungefähr fünf Stunden lang auf 125° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr geöffnet, das vorhandene Sulfuret abfiltriert und im Filtrat das Kupfer und die Schwefelsäure bestimmt. Die in Lösung befindlichen 2,0 Kupfersulfat enthielten vor dem Erhitzen: 0,506 Kupfer und 0,257 Schwefel, nach dem Erhitzen: 0,509 Kupfer und 0,318 Schwefel, also mehr als vorher: 0,003 Kupfer und 0,061 Schwefel.

Die Gewichtsbestimmung des bräunlich-schwarzen Rückstandes ergab nur einen Gewichtsverlust von 0,056, während das Filtrat doch eine Zunahme von 0,064 an Schwefel und Kupfer zeigte. Der Rückstand wog nämlich 0,427, während er, nach der Zunahme des Sulfates im Filtrat zu urteilen, doch 0,419 hätte wiegen müssen, doch scheint diese

[1] Raschig, Annalen d. Chemie Bd. 228.

Zunahme an Gewicht von der Oxydation des Sulfuretes beim Trocknen herzurühren. Die Analyse des Rückstandes ergab:

Cu	74,71,
S	22,73.

Nun bestand das angewandte Kupfersulfid aus 0,3203 Kupfer und 0,1627 Schwefel, während nach vorstehender Analyse die rückständigen 0,427 Sulfuret 0,319 Kupfer und 0,097 Schwefel enthalten. Der Kupfergehalt war also ziemlich derselbe geblieben, während das Sulfid an Schwefel 0,0657 verlor.

Der zweite Versuch wurde in derselben Weise angestellt. Genau 0,407 Sulfid wurden mit einer 2,149 reines Kupfersulfat enthaltenden ammoniakalischen Lösung eingeschmolzen und sieben Stunden auf 140° erhitzt. Das Sulfid bestand aus 0,2699 Kupfer und 0,1371 Schwefel, die Sulfatlösung aus 0,5437 Kupfer und 0,2761 Schwefel. Nach dem Erhitzen enthält das Filtrat 0,5543 Kupfer und 0,34519 Schwefel, also mehr als vorher 0,0106 Kupfer und 0,069 Schwefel. Der Rückstand beträgt an Gewicht 0,331, also weniger 0,066, und bestand laut Analyse aus fast reinem Kupfersulfür:

Cu	78,07,
S	21,13.

Der Rückstand enthielt also 0,2584 Kupfer und 0,0699 Schwefel. Der Kupfergehalt des angewandten 0,407 Sulfids betrug aber 0,2699, der Schwefelgehalt 0,1371; demnach verlor das Sulfid an Kupfer 0,0115, an Schwefel 0,0671, was mit den im Filtrat mehr gefundenen 0,0106 Kupfer und 0,069 Schwefel genügend übereinstimmt.

Mit beiden vorstehenden Analysen wurde der Beweis geliefert, dafs der Schwefel der entstandenen Schwefelsäure thatsächlich aus dem Sulfid herstammt, zugleich aber auch gefunden, dafs der Kupfergehalt der Lösung, wenn auch in geringem Mafse, zunimmt.

Wurde Kupfersulfid mit ammoniakalischer Oxydlösung im offenen Gefäfse gekocht, so nahm der Kupfergehalt der Lösung ebenfalls zu.

30,0 Kupfersulfat wurden gelöst und reichlich mit Ammoniak versetzt. Dieselben enthielten 9,518 Kupferoxyd. Nach dreistündigem Erhitzen mit ungefähr 4,0 bis 5,0 Kupfersulfid unter Ersatz des Ammoniaks fand sich, nachdem das Filtrat zum Liter aufgefüllt worden und davon 100 ccm abgehoben waren, in diesen 0,965 Kupferoxyd. Das ganze

Filtrat enthielt also 9,650 Kupferoxyd, demnach 0,132 mehr als vor dem Kochen.

Bei dem zweiten Versuche wurden 6,981 chemisch reines Kupferblech in Salpetersäure gelöst, nach erfolgter Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit etwa 3,0 bis 4,0 Kupfersulfid drei Stunden gekocht. Vor dem Kochen entsprach das angewandte in Lösung befindliche Kupfer 8,754 Kupferoxyd, nach dem Erhitzen enthielt das Filtrat 8,860 Kupferoxyd, also 0,106 mehr als vorher.

Mit den vorstehenden Analysen dürfte zur Genüge gezeigt sein dafs die Annahme von Pelouze, beim Kochen von Kupfersulfid mit Sulfatlösungen werde den letzteren das Oxyd entzogen und die Schwefelsäure bliebe rein zurück, nicht zutrifft, dafs im Gegenteil der Gehalt an Kupfer im Filtrat zunimmt. Übrigens widerspricht Pelouze seiner eigenen Behauptung, dafs freie Schwefelsäure zurückbleibe, damit, dafs er erwähnt, es bleibe in der entfärbten Lösung Kupferoxydul zurück.

Aus dem vorstehenden wird erhellen, dafs der Vorgang stets der gleiche ist, sei es dafs die Präparate durch Kochen von Kupfersulfid mit Oxydlösungen entstanden sind, sei es, dafs durch Fällung einer Oxydlösung mittels Schwefelnatrium sich zuerst Kupfersulfid gebildet hat, auf welches die ammoniakalische Kupferlösung in der Kälte zwar nicht einwirkt, dagegen in der Wärme die oben beschriebene Wirkung ausübt.

Ein durch Fällen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung mit Schwefelnatrium bei 90° bis 95° hergestelltes Präparat ergab bei der Analyse etwa die Zusammensetzung $Cu_3S_2O = 2CuS, CuO$.

		Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
Cu_3S_2O	Cu	70,26	71,03	70,88
	S	23,79	23,06	23,35
	O	5,95		

Der Körper ist schwarz mit einem gelbgrünlichen Farbenton.

Zwei andere in derselben Weise hergestellte Präparate zeigten, obwohl genau dieselbe Temperatur eingehalten wurde, in ihrer Zusammensetzung eine ziemlich starke Abweichung von letzterem Produkte. Da nun die Niederschläge sonst in ganz gleicher Weise behandelt worden waren wie der frühere und dennoch verschiedene Zusammensetzungen zeigten, ja sogar das eine Präparat von genau derselben Zusammen-

setzung war, wie ein bei 75° hergestelltes, so konnte geschlossen werden, dafs die Zusammensetzung der bei einer bestimmten Temperatur hergestellten Körper keineswegs eine konstante sei, sie also nicht allein von der angewandten Temperatur abhänge, sondern dafs auch je nach der Konzentration der betreffenden Kupferoxydlösung die Einwirkung derselben auf das Sulfid eine verschiedene sei. Diese Annahme fand sich denn auch bestätigt.

Bei Anwendung einer 10proz. Kupferoxydlösung enthält das bei 75° gefällte Präparat: Cu 72,92; S 22,43; während eine 5proz. Lösung ein ebenfalls bei 75° gefälltes Präparat von der Zusammensetzung: Cu 70,15; S 25,68; ergab.

Ferner wurde ein bei 75° durch Fällung hergestelltes Produkt von der Zusammensetzung: Cu 68,23; S 28,40; mit überschüssiger ammoniakalischer Kupferoxydlösung drei Stunden auf einer Temperatur zwischen 70° bis 80° erhalten. Der sorgfältig gewaschene und getrocknete Niederschlag hatte eine etwas hellere Farbe als das erste Produkt und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung:

	Gefunden:	
	I.	II.
Cu	73,96	73,55
S	23,02	23,23.

Auch hier hatte also die Oxydlösung ohne Erhöhung der Temperatur eine weitere Einwirkung ausgeübt. Die Pelouze'sche Behauptung, „dafs, wenn die Temperatur nicht über 75° bis 80° gestiegen, ein Oxysulfür 5CuS, CuO von konstanter Zusammensetzung entstehe, und erst wenn die Temperatur auf 90° bis 95° steige, das Oxysulfür noch eine neue Quantität Oxyd aufnehmen könne", ist somit widerlegt und die von ihm bei 75° gefundene Verbindung 5CuS, CuO also durchaus nicht konstant, sondern die ammoniakalische Kupferoxydlösung greift auch schon bei dieser Temperatur den Schwefel des Sulfurets weiter an und dies geschieht je nach der Konzentration der Oxydlösung mehr oder weniger, bezw. schneller oder langsamer.

2. Entstehung der angeblichen Kupferoxysulfurete in saurer oder neutraler Lösung.

Wird eine verdünnte Kupfersulfatlösung mit Sulfid gekocht, so soll sie sich nach Pelouze entfärben, indem das Sulfid das Oxyd aufnimmt,

und die Schwefelsäure soll rein zurückbleiben. Allein diese Behauptung entspricht nicht den beobachteten Thatsachen.

Es wurde eine halbprozentige Sulfatlösung mit Kupfersulfid eine halbe Stunde gekocht, allein der Kupfergehalt blieb der gleiche und selbst nach einstündigem Kochen zeigte sich keine Abnahme des Sulfats oder eine Entfärbung der Lösung. Die Zusammensetzung des Niederschlages war kaum verändert.

	Berechnet:		Gefunden:	
Kupfersulfid	Cu	66,32	Cu	67,35
	S	33,68	S	32,93.

Der Versuch wurde mit Kupfernitratlösung wiederholt. Hier war der Niederschlag noch weniger verändert: Cu 66,91; S 33,51.

Auch ein Versuch, der mit $^1/_{10}$proz. Sulfatlösung gemacht wurde, ergab keine anderen Resultate: Cu 66,32; S 32,72.

Bei Anwendung stärkerer Lösungen waren die Resultate nur wenig verschieden von den bereits angegebenen, und eine Entfärbung fand ebenfalls nicht statt. Eine 5proz. Lösung, die allerdings beim Kochen nicht ganz genau in derselben Verdünnung erhalten werden konnte, sondern wohl auch konzentrierter wurde, obwohl ab und zu das verdampfende Wasser ergänzt wurde, ergab nach mehrstündigem Kochen mit Sulfid bei der Analyse folgende Zusammensetzung: Cu 68,70; S 30,50.

Es wurden nun Versuche angestellt, ob die Einwirkung bei einer höheren Temperatur eine stärkere ist. Eine 2,017 haltende Kupfersulfatlösung wurde mit dem aus 1,4 Kupfersulfat gefällten Sulfid in einem Glasrohre eingeschmolzen und zwölf Stunden auf 125° erhitzt. Die Lösung zeigte nach dem Erhitzen genau dieselbe Farbe wie vorher, war also keineswegs entfärbt. Das Filtrat enthielt 0,519 Kupfer und 0,330 Schwefel, während die angewandte Sulfatlösung 0,510 Kupfer und 0,259 Schwefel enthielt. Die Zunahme an Kupfer betrug also 0,009, die an Schwefel 0,071.

Die Analyse des bräunlich-schwarzen Rückstandes ergab ein wohl noch Kupfersulfid enthaltendes Kupfersulfür:

	Berechnet:		Gefunden:	
Kupfersulfür	Cu	79,74	Cu	78,28
	S	20,26	S	22,32.

Derselbe Versuch wurde wiederholt und zwar 1,0 Sulfat mit dem aus 2,15 Kupersulfat gefällten Sulfid in neutraler Lösung eingeschmolzen und

vier Stunden auf 130° erhitzt. Das Filtrat enthielt nach dem Erhitzen 0,259 Kupfer und 0,250 Schwefel, während die Kupfersulfatlösung vorher 0,253 Kupfer und 0,128 Schwefel enthielt. Der Kupfergehalt war also um 0,006, der des Schwefels um 0,122 gestiegen. Die Analyse des Niederschlages ergab auch hier ein noch Sulfid enthaltendes Sulfür:

		Berechnet:		Gefunden:
Kupfersulfür	Cu	79,74	Cu	77,35
	S	20,26	S	23,65.

Ein dritter Versuch, bei welchem die Einwirkung bei 130° nur drei Stunden stattgefunden hatte, ergab ein Produkt von folgender Zusammensetzung: Cu 76,82; S 22,11.

Diese Versuche, welche mit neutraler Kupferoxydlösung gemacht wurden, zeigen, dafs auch hier keineswegs eine Absorption des Oxyds durch das Sulfid stattfindet, sondern dafs eine Oxydation des Schwefels aus dem Sulfid eintritt, die allerdings schwächer ist, als bei Anwendung von ammoniakalischer Lösung. In letzterer, welche ja auch als eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak neben schwefelsaurer Ammonlösung angesehen werden kann, wirkt hauptsächlich der von dem Kupferoxyd leicht abgegebene Sauerstoff oxydierend auf den Schwefel. In der neutralen Lösung dagegen kann eine Sauerstoffabgabe unter Bildung von Kupferoxydul nicht stattfinden (nur bei Anwendung von Kupferchlorid tritt die Reduktion zu Chlorür ein), und mufs deshalb angenommen werden, dafs die thatsächlich, wenn auch schwächer, erfolgte Oxydation der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zuzuschreiben ist und dafs die Kupferoxydlösung hierbei nur als Überträger wirkt. Bei beiden letztangeführten Versuchen im zugeschmolzenen Rohre wurde übrigens bemerkt, dafs das mit der Spitze in die Gebläseflamme gehaltene Rohr, sobald das Glas weich geworden war, tief eingezogen wurde, und zwar bei dem letztgenannten Versuche nicht nur von einer Seite, sondern dafs beim Drehen an vier Stellen des Rohres tiefe, bis an die gegenüberliegende Wand reichende Beulen entstanden. Auch hieraus konnte mit Recht geschlossen werden, dafs wohl der ganze Sauerstoff der im Rohre vorhandenen Luft zur Oxydation des Schwefels verbraucht worden war.

In seiner oben schon erwähnten Abhandlung[1] berichtet Raschig, dafs Kupferchlorid in saurer oder neutraler Lösung den Schwefel nicht oder wenig angreift, vielmehr im Gegensatz zu den bisher gefundenen

[1] Annalen der Chemie, Bd. 228.

Resultaten das Kupfer bedeutend stärker angegriffen wird, indem Chlorür gebildet wird, und zwar tritt diese Reaktion um so stärker ein, wenn Körper vorhanden sind, welche das entstandene Chlorür lösen, z. B. Chlornatrium oder Salzsäure. Er vergegenwärtigt den Prozefs durch folgende Gleichung:

$$CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S.$$

Der Schwefel bleibt bei diesem Versuch als zusammengeballte schwärzliche Masse zurück. Diese Angaben fanden sich bei einem Versuche, der mit saurer Kupferchloridlösung und Sulfid angestellt wurde, vollkommen bestätigt. In ammoniakalischer Kupferchloridlösung wird dagegen, wie bereits bemerkt, der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert.

In vorstehendem ist gezeigt worden, dafs in jeder ammoniakalischen Kupferoxydlösung der Schwefel des Sulfids in der Wärme oxydiert wird, indem sich aus dem Oxyd durch Sauerstoffabgabe Kupferoxydul bildet. Eine saure Kupferoxydlösung wirkt auf Sulfid in derselben Weise, nur schwächer, da sie nicht Sauerstoff abzugeben vermag und nur als Überträger des Sauerstoffs der Luft zu wirken scheint. Eine Ausnahme hiervon macht das Kupferchlorid, welches in der eben beschriebenen Weise wirkt, dafs es einen Teil seines Chlors an das Kupfer im Sulfid abgiebt, dieses in Chlorür verwandelt und dadurch selbst zu Chlorür wird, während der Schwefel kaum angegriffen zurückbleibt.

III. Über die wirkliche Zusammensetzung der bei der Pelouze'schen Kupferbestimmungsmethode erhaltenen Sulfurete.

Um zu erfahren, welche Körper bei der Einwirkung der Kupferoxydlösungen auf Sulfid bei höheren Temperaturen entstehen, wurden 25 ccm einer ammoniakalischen Kupfernitratlösung mit 4 ccm einer Schwefelnatriumlösung (von welcher 2 ccm bei gewöhnlicher Temperatur 5 ccm der betreffenden Kupferlösung ausfällten) in einem Glasrohre eingeschmolzen. Die Kupferlösung war also in reichlichem Überschufs vorhanden. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 140° hatte der Niederschlag, welcher vorher tief schwarz gefärbt war, eine braune Farbe angenommen und die Kupferlösung war bedeutend heller geworden. Die Analyse ergab reines Kupfersulfür.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.		II.
Kupfersulfür	Cu	79,74	Cu 78,55	Cu	79,25
	S	20,26	S 21,00	S	20,69.

Derselbe Versuch wurde wiederholt. Die Resultate waren folgende, wenn die Einwirkung eine Stunde dauerte:

bei 105°	bei 115°	bei 125°	bei 130°
Cu 70,02	Cu 73,77	Cu 75,90	Cu 75,12
S 25,07	S 21,87	S 21,22	S 20,60.

Wenn frisch gefälltes Kupfersulfid mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung in Überschufs im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wurde, so entstanden folgende Produkte, wenn das Rohr erhalten wurde

bei 125° während einer Stunde:

Gefunden:	
I.	II.
Cu 74,96	Cu 74,37
S 21,41	S 21,11,

bei 125° bis 130° während fünf Stunden:

Gefunden:	
I.	II.
Cu 77,73	Cu 77,33
S 21,65	S 21,31,

bei 130° bis 140° während einer Stunde:

Gefunden:	
I.	II.
Cu 75,47	Cu 75,51
S 21,30	S 21,25,

bei 130° bis 140° während acht Stunden:

Gefunden:		Berechnet als Sulfür:
I.	II.	
Cu 79,11	Cu 79,32	Cu 79,74
S 21,01	S 21,22	S 20,26,

bei 130° während vier Stunden:

Gefunden:		Berechnet als Sulfür:
I.	II.	
Cu 78,67	Cu 78,98	Cu 79,74
S 21,83	S 21,55	S 20,26,

bei 150° während acht Stunden:

Gefunden:	
Cu	79,19
S	20,08.

Aus vorstehenden Analysen ist ersichtlich, dafs nicht nur die Höhe der Temperatur, sondern auch die Dauer der Einwirkung von Einfluſs

ist, und dafs bei genügend langer Einwirkung stets Kupfersulfür entsteht. Letzteres ist von kaffeebrauner Farbe, während es sonst eine blaugraue bis schwarze Farbe zeigt. Mit kalter Salzsäure übergossen giebt das Filtrat mit Kalilauge übersättigt eine starke Fällung von gelbem Kupferoxydulhydrat, oder wenn das Filtrat mit Ammoniak übersättigt wird, eine schwach bläulich gefärbte Lösung, welche mit Luft geschüttelt sich schnell tiefblau färbt. Während Kupfersulfür sich sonst sehr schwer und auch nur in heifser Salzsäure schwierig zu Chlorür löst, zeigt das hier in äufserst feiner Verteilung erhaltene eine braune Farbe und löst sich in Salzsäure ziemlich leicht.

Es ergab sich nun, dafs nicht nur das reine Sulfür, sondern sämtliche, teils durch Fällung, teils durch Kochen von Sulfid mit Oxydlösung erhaltenen Präparate mit Salzsäure geschüttelt ein mehr oder weniger reichlich Kupferoxydul haltiges Filtrat geben. Das Oxydulhydrat ist von gelber Farbe, und nur selten erscheint es etwas grünlich gefärbt. Kleine Mengen von Kupferoxydhydrat werden bekanntlich durch die gelbrötliche Farbe des Oxydulhydrates vollkommen verdeckt, und erst gröfsere Mengen von Oxydhydrat bedingen eine grünliche Färbung des Niederschlages.

Da nun alle diese als Kupferoxysulfurete angesehenen Körper dasselbe Verhalten zeigen wie das oben beschriebene Sulfür, und ferner ihre Farbe, je höher der Kupfergehalt steigt, sich mehr und mehr der braunen nähert, so entstand die Vermutung, dafs diese Körper Kupfersulfür enthalten müfsten. Das Auftreten des Kupferoxyduls in der salzsauren Lösung wurde zuerst mit der Annahme erklärt, dafs sich das nach der oben angegebenen Gleichung:

$$8CuSO_4 + 6CuS + 9H_2O + 18NH_3 = 5CuS, CuO + 4Cu_2O + 9(NH_4)_2SO_4$$

entstandene Oxydul teilweise dem Niederschlage beigemengt habe und durch Schütteln mit Salzsäure als Chlorür gelöst werde. Freilich war diese Vermutung ziemlich unwahrscheinlich, da das entstehende Oxydul sich doch sofort in der stark ammoniakalischen Flüssigkeit hätte lösen müssen; trotzdem wurde ein Präparat auf dem Filter mit Ammoniak gewaschen, gab aber nur ein blaues, beim Schütteln mit Luft nicht dunkler werdendes Filtrat. Es hatte sich also nur Oxydsalz und kein Oxydul gelöst. Ferner wurde ein bei 75° mit Schwefelnatrium aus Nitratlösung gefälltes Produkt analysiert, der Rest des Präparates

sorgfältig mit Ammoniak gewaschen und hierauf wiederum analysiert. Die Analyse ergab:

vor dem Waschen:		nach dem Waschen:	
Cu	72,92	Cu	72,63
S	22,96	S	23,27.

Eine Veränderung ist nicht eingetreten und also von der Darstellung herrührendes Kupferoxydul nicht vorhanden. Wurde dagegen ein in gleicher Weise bei 75° hergestelltes Präparat mit kalter Salzsäure gewaschen, so nahm der Kupfergehalt ab, der des Schwefels aber zu. Die Analyse ergab:

vor dem Waschen:		nach dem Waschen:	
Cu	73,18	Cu	70,86
S	24,86	S	27,09.

Als das letztere Produkt noch weiter mit Salzsäure gewaschen wurde, enthielt das Filtrat immer noch Chlorür. Die Zusammensetzung des Rückstandes war: Cu 69,41; S 28,98.

Aus den angeführten Thatsachen wurde geschlossen, dafs kein Kupferoxydul, wohl aber Sulfür in dem Präparat enthalten war, und es erschien demnach sehr fraglich, ob diese Präparate wirklich Oxysulfurete seien. Als solche hätten sie schon durch Salzsäure etwa nach folgender Gleichung zersetzt werden müssen:

$$5CuS, CuO + 2HCl = 5CuS + CuCl_2 + H_2O.$$

Hier blieben aber im Gegenteil auch nach längerem Behandeln mit Salzsäure Körper zurück, die dem von Pelouze gefundenen Oxysulfuret 5CuS, CuO ähnlich zusammengesetzt sind. Die uns sonst bekannten Oxysulfurete des Antimons und des Calciums sind durch Säuren leicht zerlegbar, und hier sollte das Kupferoxyd durch Salzsäure von dem Sulfid nicht losgerissen werden können.

Sämtliche vorstehend beschriebenen Präparate, mit Ausnahme der aus mehr oder weniger reinem Sulfür bestehenden, enthielten, wenn sie auch im Kohlendioxydstrom getrocknet worden waren, stets Spuren von Wasser, und es gelang nicht, die Produkte durch längeres Trocknen vollständig wasserfrei zu erhalten, sondern sie gaben stets im Probierröhrchen erhitzt Wasser ab, wenn auch öfters nur geringe Mengen. Die Produkte schienen beim Erhitzen im trockenen Reagenzglase leicht beweglich und hafteten erst dann fest am Glase, wenn im oberen kalten

Teile des Glases sich Wasserbläschen niederschlugen. Nur bei den aus Sulfür bestehenden Präparaten ergab die Summe der Kupfer- und Schwefelprozente auch ziemlich genau hundert, während bei den anderen mehr oder weniger Wasser enthaltenden Körpern demgemäfs auch die Prozentsumme weniger als hundert betrug.

Dieser Umstand und vorgenannte Bedenken liefsen vermuten, dafs der bei den Analysen fehlende Rest nicht als an das Sulfuret gebundener Sauerstoff betrachtet werden darf, sondern dafs der fehlende Rest sich aus Sauerstoff und Wasser zusammensetzt, so zwar, dafs das sich stets beim Auswaschen und Trocknen bildende Kupfersulfat den entsprechenden Sauerstoff in seiner Schwefelsäure enthält und zugleich ein Äquivalent Wasser, welches erst beim Erhitzen über 200° zu entfernen sein würde, festhält. Diese Oxydationsfähigkeit zeigen alle diejenigen Präparate, die sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Sulfids nähern, während die Produkte, welche reines oder doch fast reines Sulfür enthalten, gar nicht oxydiert sind und deshalb auch bei 110° wasserfrei erhalten werden können. Dafs die Präparate sämtlich, mit Ausnahme der aus reinem Sulfür bestehenden, Sulfat enthalten, zeigt die sofortige öfters recht starke Blaufärbung des Ammoniaks, wenn sie mit diesem übergossen wurden.

Zur Bestimmung des in ihnen enthaltenen Sulfates wurden folgende Methoden angewandt.

In einem mit Ventil versehenen Kölbchen wurden 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und schnell die abgewogene Menge des Sulfurets hineingeschüttet. Nach fünf Minuten wurde die Flüssigkeit umgeschüttelt und nach dem Absetzen 50 ccm der klaren, über dem Sulfuret stehenden Flüssigkeit abgehoben und die darin enthaltene Schwefelsäure mittels Chlorbaryum bestimmt. Mehrere nach einander mit demselben Präparat angestellte Versuche ergaben jedoch keine genau übereinstimmenden Resultate.

Eine zweite Methode war folgende: In demselben Kölbchen wurden wiederum 100 ccm Wasser zum Sieden gebracht, die Flamme entfernt und mit der abgewogenen Menge Sulfuret zugleich mehrere Stückchen blanken, reinen Eisendrahtes hineingebracht. Unter öfterem Umschwenken blieb die Sulfatlösung mit dem Eisen eine halbe Stunde in Berührung, hierauf wurden 50 ccm der klaren Flüssigkeit abgehoben und möglichst schnell die Eisenoxydullösung mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Vier mit demselben Präparate angestellte Bestimmungen zeigten jedoch

ziemlich bedeutende Differenzen, so dafs auch diese Methode nicht brauchbar erschien. Von einer Filtration der abgehobenen 50 ccm der Flüssigkeit mufste abgesehen werden, da sowohl das Filtrierpapier bekanntlich leicht Metallsalze zurückhält, besonders aber deswegen, weil dadurch die Eisenoxydullösung sich schnell oxydieren würde. Da es nun nicht gelang, das Sulfat zu bestimmen, so wurden Bestimmungen des vorhandenen Wassers vorgenommen, um daraus den Sulfatgehalt zu berechnen.

Es wurde ein Präparat durch Fällung einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung bei 75° mittels Schwefelnatrium dargestellt, nach gutem Auswaschen 18 Stunden getrocknet und hierauf analysiert. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzungen:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu	68,59	68,74	68,78
S	29,03	28,61	29,60

Der Durchschnitt von diesen drei Analysen beträgt also:

Cu	68,70
S	29,08
Rest	2,22
	100,00

Hierauf wurde nach folgender Methode das vorhandene Wasser bestimmt: In einem kurzen Mafs- oder Wiegegläschen wurde die Substanz abgewogen und dasselbe in ein wagerecht liegendes, weites, etwa 20 bis 25 cm langes Rohr eingebracht, an welches mittels eines Kautschukpfropfens ein Chlorcalciumrohr angeschlossen wurde. Das entgegengesetzte Ende des weiten Rohres war zu einer engeren Öffnung ausgezogen, welche mit einem Trockenapparat (Waschflasche mit Schwefelsäure und Chlorcalciumrohr) in Verbindung stand. Nun wurde mittels einer Wasserluftpumpe ein Luftstrom langsam durch Trockenapparat, Rohr und Chlorcalciumrohr gesaugt, während zugleich das im Rohre liegende Präparat sehr langsam erhitzt wurde, bis sämtliches Wasser ausgetrieben war. Nachdem keine Wasserdämpfe mehr auftraten, wurde mit dem Erhitzen aufgehört, der Luftstrom jedoch bis zum völligen Erkalten hindurch gesaugt. Bei vier Bestimmungen des betreffenden Präparates stellten sich folgende Resultate heraus:

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O	0,52	0,61	0,49	0,53 Proz.

Im Durchschnitt enthält also das Präparat 0,53 Proz. Wasser. Diesem einen Äquivalent Wasser entspricht aber im Kupfersulfat ($CuSO_4 + H_2O$):

$$\left.\begin{array}{l} 1\,Cu = 63 \\ 1\,S = 32 \\ 4\,O = 64 \end{array}\right\} \text{ oder den 0,53 Proz. Wasser } \left\{\begin{array}{l} 1{,}87\,Cu \\ 0{,}95\,S \\ 1{,}90\,O_4. \end{array}\right.$$

Das gefundene Wasser nebst dem berechneten, zum Kupfersulfat gehörigen Sauerstoff beträgt 0,53 + 1,90 = 2,43 Proz., welche dem oben gefundenen Reste von 2,22 Proz. ziemlich genau entsprechen. Nachdem nun noch der im Sulfat dazu gehörige und berechnete Schwefel von 0,95 Proz. nebst dem Kupfer von 1,87 Proz. von den durch die Analyse gefundenen Prozenten in Abzug gebracht war, ergiebt sich als wahre Zusammensetzung des Präparates, indem das durch Oxydation entstandene Sulfat weggedacht wurde,

$$\left.\begin{array}{l} Cu\ 66{,}83 \\ S\ 28{,}13 \end{array}\right\} \text{ oder auf 100 Proz. berechnet } \left\{\begin{array}{l} Cu\ 70{,}38 \\ S\ 29{,}62. \end{array}\right.$$

Letztere Zusammensetzung entspricht der Formel $Cu_6S_5 = \left\{\begin{array}{l} Cu\ 70{,}37 \\ S\ 29{,}63 \end{array}\right.$, somit würde das vorliegende Präparat $= 4CuS + Cu_2S$ sein.

Ein anderes Präparat, welches auch bei 75° aus einer stärkeren Kupfernitratlösung gefällt worden war, ergab bei der Analyse die Zusammensetzung:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu	70,47	70,85	71,00
S	23,73	23,43	23,02.

Der Durchschnitt der drei Analysen beträgt also:

Cu	70,77
S	23,39
Rest	5,84
	100,00

Bei drei Wasserbestimmungen wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O	1,40	1,66	1,38 Proz.

im Durchschnitt 1,48 Proz. Wasser, welchem $\left\{\begin{array}{ll} Cu & 5{,}18 \\ S & 2{,}63 \\ O_4 & 5{,}25 \end{array}\right\}$ Kupfersulfat entsprechen.

Die gefundene Menge Wasser von 1,48 Proz. nebst dem dazu berechneten Sauerstoff von 5,25 Proz. beträgt zusammen 6,73 Proz., eine allerdings fast um 1 Proz höhere Summe, als der aus der Analyse berechnete Rest von 5,84 Proz. Nach Abzug des zum Kupfersulfat gehörigen Kupfers und Schwefels besteht das Präparat aus:

$$\left.\begin{matrix}\text{Cu} & 65{,}59\\ \text{S} & 20{,}76\end{matrix}\right\} \text{ oder auf 100 Proz. berechnet } \left\{\begin{matrix}\text{Cu} & 75{,}96\\ \text{S} & 24{,}04'\end{matrix}\right.$$

was der Formel $Cu_8S_5 = \left\{\begin{matrix}\text{Cu} & 75{,}90\\ \text{S} & 24{,}10\end{matrix}\right\}$ entspricht. Das vorliegende Präparat würde also $2CuS + 3Cu_2S$ zusammengesetzt sein.

Ein drittes Präparat in noch konzentrierterer Lösung erhalten, zeigte die Zusammensetzung:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu	73,85	73,60	74,27
S	22,91	23,45	23,57

Im Durchschnitt also

Cu	73,90
S	23,29
Rest	2,81
	100,00

Bei drei Wasserbestimmungen ergaben sich folgende Resultate:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O	0,74	0,85	0,71 Proz.,

im Durchschnitt also 0,76 Proz. Wasser, welchem im Kupfersulfat

Cu	2,66
S	1,35
O_4	2,70

entsprechen. Die Summe der gefundenen Wassermenge und des dazu berechneten Sauerstoffes beträgt $0{,}76 + 2{,}70 = 3{,}46$ Proz., eine um 0,65 Proz. höhere Zahl, als der in der Analyse gefundene Rest von 2,81 Proz. Werden die nach der Analyse berechneten Mengen von Kupfer und Schwefel im gefundenen Kupfersulfat von der Zusammensetzung des Sulfuretes in Abzug gebracht, so bleibt als wirkliche Zusammensetzung des betreffenden Präparates

$$\left.\begin{matrix}\text{Cu} & 71{,}24\\ \text{S} & 21{,}94\end{matrix}\right\} \text{ oder auf 100 Proz. berechnet } \left\{\begin{matrix}\text{Cu} & 76{,}46\\ \text{S} & 23{,}54'\end{matrix}\right.$$

was der Formel $Cu_5S_3 = \left\{\begin{matrix}\text{Cu} & 76{,}75\\ \text{S} & 23{,}25\end{matrix}\right\}$ entspricht. Der vorliegende Körper würde somit $2Cu_2S + CuS$ sein.

Aus den vorstehenden Berechnungen ergiebt sich, dafs die von Pelouze als Oxysulfurete bezeichneten Produkte keineswegs solche,

sondern Gemenge von Kupfersulfid mit mehr oder weniger Kupfersulfür sind, deren Mischungsverhältnis durch die Höhe der Temperatur, bei der sie entstanden sind, und durch die Länge der Einwirkungszeit der ammoniakalischen Kupferlösung auf das Kupfersulfid bedingt ist. Nach den vorliegenden Analysen waren bei 75° folgende Mischungen von Sulfid und Sulfür entstanden:

I.	II.	III.
$4CuS + Cu_2S$	$2CuS + 3Cu_2S$	$CuS + 2Cu_2S$
4 : 1	4 : 6	4 : 8

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs auch jedes andere beliebige Gemenge von Sulfid und Sulfür je nach den obwaltenden Umständen entstehen kann.

Dafs bei 75° oder vielleicht bei 90° in recht konzentrierter ammoniakalischer Kupferoxydlösung durch Fällung mit Schwefelnatrium vielleicht auch reines Sulfür, besonders bei längerer Einwirkung, sich bilden kann, wäre wohl möglich, doch wurde es dabei nicht erhalten sondern erst bei einer höher liegenden Temperatur.

Der chemische Prozefs bei der Einwirkung der ammoniakalischen, Kupferoxydlösung auf Kupfersulfid dürfte demnach durch folgende Gleichungen richtig charakterisiert werden:

bei Bildung von $Cu_6S_5 = 4CuS, Cu_2S$:

$$6CuS + 6CuSO_4 + 7H_2O + 14NH_3 = Cu_6S_5 + 3Cu_2O + 7(NH_4)_2SO_4,$$

oder bei Bildung von reinem Sulfür $= Cu_2S$:

$$2CuS + 6CuSO_4 + 7H_2O + 14NH_3 = Cu_2S + 3Cu_2O + 7(NH_4)_2SO_4.$$

In neutraler oder saurer Lösung dagegen wird, wie oben schon gesagt, der zur Oxydation nötige Sauerstoff von der Luft abgegeben, indem das vorhandene Sulfat bezw. Nitrat nur als Sauerstoffüberträger wirkt. Die Gleichung wird demnach sein bei Bildung von Cu_6S_5:

$$6CuS + CuSO_4 + H_2O + 3O = Cu_6S_5 + CuSO_4 + H_2SO_4,$$

und ebenso bei Bildung von Sulfür $= Cu_2S$:

$$2CuS + CuSO_4 + H_2O + 3O = Cu_2S + CuSO_4 + H_2SO_4.$$

Auch ein mittels Natriumthiosulfat gefälltes Sulfid erlitt durch Einwirkung von Kupferoxydlösung dieselben Veränderungen, wie das durch Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff hergestellte Sulfid. Wurde zu einer kalten Kupfersulfatlösung so lange Natriumthiosulfatlösung getropft, bis die Lösung nur leicht gelblich gefärbt war, so blieb sie in der Kälte noch einige Zeit klar, beim Erhitzen fiel jedoch bald

ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher äufserst fein war, so dafs er durch das Filter ging. Wurde aber dem Wasser etwas Salzsäure zugesetzt, so wurde der Niederschlag dichter und liefs sich dann auswaschen. Wurde er mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung gekocht, so bildeten sich in der wiederholt geschilderten Weise Gemenge von Sulfid und Sulfür. Wenn einer siedenden Kupfersulfatlösung soviel Natriumthiosulfatlösung zugesetzt wurde, dafs noch Sulfat im Überschufs blieb, so entstand ein Präparat von der Zusammensetzung: Cu 68,52; S 30,25.

Es erscheint demnach ziemlich gewifs, dafs Kupfersulfid, gleichgiltig in welcher Weise es hergestellt wird, bei entsprechender Behandlung mit Oxydlösung die Zersetzung bezw. Umwandlung in Sulfür erfährt.

Eine weitere Einwirkung der Oxydlösung, insbesondere der ammoniakalischen, auf das Sulfür tritt nicht ein. Einige Versuche, bei denen in zugeschmolzenen Rohren stark konzentrierte ammoniakalische Kupferlösungen auf in der angegebenen Weise aus Sulfid entstandenes Sulfür einwirkten, und zwar bei ziemlich hohen Temperaturen (160 bis 170°), liefsen das Sulfür unverändert. Höhere Temperaturen anzuwenden, gelang nicht, da dann die Rohre regelmäfsig infolge des starken Druckes der Ammoniakgase explodierten. Es erscheint auch die Annahme, dafs das Sulfür bei noch höherer Temperatur durch ammoniakalische Kupferoxydlösung zersetzt werden könne, bei der festen Bindung des Schwefels an das Kupfer im Sulfür nicht wahrscheinlich.

IV. Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer und über die Zusammensetzung der dabei entstehenden Sulfurete.

In den chemischen Handwörterbüchern wird unter dem Titel „Kupferoxysulfurete“ aufser auf die schon besprochene Arbeit von Pelouze nur auf die in der Einleitung mitgeteilte Arbeit Maumené's hingewiesen. Erst nach Abschlufs vorliegender Untersuchungen fand Verfasser zufällig in den „Jahresberichten über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie“ (6. Jahrg. 1878, S. 87) eine kurze Bemerkung, wonach Pickering die gleichfalls in der Arbeit[1] mitgeteilte Arbeit über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer veröffentlicht hat und in derselben den Behauptungen Maumené's widerspricht.

[1] Journ. of the chem. Soc. 1878, Vol. 33 (Transact. 112).

Der chemische Prozefs bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer wird gewönlich durch die Gleichung

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

ausgedrückt. Allein wenn auch Kupfersulfat und Schwefeldioxyd die dabei auftretenden Hauptprodukte sind, so bildet sich doch zugleich ein brauner bis schwarzer Niederschlag. Es müssen also auch noch andere Reaktionen eintreten. Zwar erwähnt Maumené in seiner Arbeit die Bildung von Sulfür und weiterhin die von Oxysulfureten, deren Sauerstoffgehalt steigt, je länger die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kupfer dauert, allein er giebt keine nähere Erklärung über den hierbei stattfindenden chemischen Prozefs, sondern deutet nur kurz an, dafs man die Bildung der Oxysulfurete wohl nur durch die Annahme erklären könne, dafs das Kupfer den Schwefel und den Sauerstoff getrennt aufnehme, um Schwefelmetall und Oxyd zu bilden. Pickering findet bei seinen Untersuchungen, dafs der Rückstand nur aus Kupfer und Schwefel besteht und niemals Sauerstoff enthält. Im grofsen und ganzen bestätigten sich die Ausführungen Pickering's bis auf wenige Punkte, z. B. die Löslichkeit des abgeschiedenen Schwefels betreffend.

Das zu den Versuchen verwandte Kupfer war sogenanntes Schablonenblech aus reinem Metall, die Schwefelsäure ebenfalls chemisch rein. Das in fingerbreite Streifen zerschnittene Kupferblech wurde in einem geräumigen Kolben mit der vierfachen, in einzelnen Fällen sechsfachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und mittels eines Luftofens erwärmt. In den Kork des Kolbens war ein weites rechtwinkelig gebogenes Rohr eingesetzt, welches mit einem zweiten in ein Gefäfs mit verdünnter Kalilauge tauchenden verbunden war. Sobald die Temperatur stieg, trübte sich die farblose Säure und auf dem blanken Blech bildete sich ein hellbrauner Niederschlag, welcher allmählig dichter, zugleich aber auch dunkler wurde, bis er eine schwarze Farbe angenommen hatte. Bei einem Versuch wurde Kupfer in festen Stücken angewandt und hierbei die Beobachtung gemacht, dafs die Farbe des entstehenden Produktes sehr viel langsamer von braun in schwarz überging, was seinen Grund wohl darin hat, dafs die Schwefelsäure das Kupfer in festen Stücken schwerer und langsamer angreift, als das ihr grofse Flächen darbietende Kupferblech, und somit auch die Bildung der Sulfurete weniger schnell vor sich geht. Gleichzeitig mit der

Bildung des Niederschlages tritt Schwefeldioxyd auf und die Flüssigkeit beginnt zu schäumen.

Um das zuerst entstehende hellbraune Sulfuret auf seine Zusammensetzung zu prüfen, wurde bald nach Beginn der Entwickelung von Schwefeldioxyd die Reaktion unterbrochen, die Flüssigkeit langsam in eine grofse, mit kaltem Wasser gefüllte Schale gegossen, das Kupferblech wiederholt mit Wasser abgewaschen, der bräunliche Niederschlag auf dem Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen und der Analyse unterworfen. Die Ausbeute war sehr gering, so dafs das Präparat nur zu einer Analyse ausreichte. Es wurde daher derselbe Versuch noch einmal mit frischem Kupferblech gemacht und auch das hierbei erhaltene Produkt analysiert. Beide Analysen ergaben übereinstimmend mit Maumené und Pickering, dafs reines Kupfersulfür vorlag:

	Berechnet:		Gefunden:	
			I. Produkt:	II. Produkt:
Kupfersulfür	Cu	79,74	Cu 79,00	Cu 79,34
	S	20,26	S 21,06	S 20,02.

Nach Maumené soll dasselbe aber an der Luft äufserst veränderlich sein. Allein nur das Gegenteil von dieser Behauptung konnte konstatiert werden, denn es entsprach auch nach längerem Aufbewahren in einem unverschlossenen Gefäfse durchaus der Zusammensetzung nach der ersten Analyse.

Wird der Entwickelungsprozefs des Schwefeldioxyds nicht bald nach dem Beginn unterbrochen, sondern einige Zeit mit dem Erhitzen fortgefahren, so färbt sich der hellbraune Niederschlag stetig dunkler, wird dichter und nimmt an Menge zu. Nachdem etwa ein Drittel des Schwefeldioxyds entwichen, soll nach Maumené der Körper die Zusammensetzung $Cu_5S_2O = 2Cu_2S, CuO$ (mit 79,8 Proz. Cu, 16,2 Proz. S) haben, später $Cu_3S_2O = 2CuS, CuO$ (mit 70,2 Proz. Cu, 23,8 Proz. S) und endlich die Zusammensetzung $Cu_2SO = CuS, CuO$ (mit 72,4 Proz. Cu, 18,4 Proz. S) erreichen. Allein trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, diese Körper zu erhalten, vielmehr konnte konstatiert werden, dafs die Produkte auch bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure Kupfersulfür ergeben und dafs erst später der Kupfergehalt stetig abnimmt, während der Schwefelgehalt dem entsprechend steigt.

Um die Zusammensetzung der entstehenden Produkte kennen zu lernen, wurden je 100 g Kupferblech mit 500 g reiner Schwefelsäure

erhitzt. Die Einwirkung vom Beginn der Entwickelung des Schwefeldioxyds an gerechnet, dauerte beim ersten Versuch fünfzehn, beim zweiten dreifsig Minuten, beim dritten vierzig und beim vierten Versuche sechzig bis achtzig Minuten. Hierauf wurde der Kolben geöffnet und nach dem Erkalten die Säure samt dem Bodensatze in eine geräumige Schale mit Wasser gegossen. Hier löste sich das wasserfreie Sulfat und der schwarze Bodensatz wurde auf einem Filter gesammelt und sorgfältig gewaschen. Da das Filter stets in seinen Poren Sulfat zurückhält, wurde es durchstofsen und der schwarze Niederschlag auf einem neuen Filter nochmals sorgfältig gewaschen und im Kohlendioxydstrom bei 105° bis 110° getrocknet. Diese Trockenmethode wurde zuerst deshalb angewandt, weil eine Oxydation des betreffenden Körpers befürchtet wurde, und auch, als sich durch einen Versuch herausstellte, dafs eine solche nicht stattfand, beibehalten, weil der Trockenprozefs viel schneller verläuft als im Trockenschrank. Nachstehend folgen die Resultate der Analysen der vier Präparate:

1. Präparat:

Berechnet:			Gefunden:			
			I.		II.	
Kupfersulfür	Cu	49,74	Cu	79,87	Cu	79,23
	S	20,26	S	20,78	S	21,58.

2. Präparat:

Gefunden:

I.		II.	
Cu	78,79	Cu	78,47
S	20,44	S	20,38.

Bei dem dritten Präparate war fast alles Kupfer gelöst, als die Einwirkung unterbrochen wurde, und während die ersten beiden Produkte die gleiche Zusammensetzung ergaben, war dieselbe hier eine etwas veränderte:

3. Präparat:

Gefunden:

I.		II.	
Cu	78,53	Cu	78,16
S	22,31	S	21,90.

Bei dem vierten Versuch war schon einige Zeit vor der Unterbrechung kein Kupfermetall mehr wahrgenommen worden. Der Körper zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

4. Präparat.

Gefunden:

Cu	75,94
S	23,01.

Diese Zusammensetzung entspricht etwa $Cu_5S_3 = CuS, 2Cu_2S = \begin{cases} Cu\ 76{,}65 \\ S\ 23{,}35. \end{cases}$

Wurde dieser Körper noch eine halbe Stunde weiter erhitzt, dann gewaschen und analysiert, so war der Prozentsatz des Kupfers viel geringer geworden, der des Schwefels aber bedeutend gestiegen:

Gefunden:

I.		II.	
Cu	70,22	Cu	70,53
S	28,98	S	29,02.

Diese Zusammensetzung entspricht etwa $Cu_6S_5 = 4CuS, Cu_2S = \begin{cases} Cu\ 70{,}27 \\ S\ 29{,}73. \end{cases}$

Bei einem neuen Präparat, welches ebenfalls etwa eine Stunde nach Lösung des Kupfers noch erhitzt worden war, ergab die Analyse:

Cu	69,12
S	29,34,

also auch der Zusammensetzung $4CuS, Cu_2S$ ziemlich entsprechend.

Da bei Herstellung der beiden letzten Präparate bemerkt wurde, dafs an dem von der Flüssigkeit freien Teile des Kolbens sowie im Leitungsrohr ein leichter gelber Belag von Schwefel sich bildete, so lag die Vermutung nahe, dafs die entstandenen Körper freien Schwefel enthielten, welcher teilweise durch die Dämpfe mitgerissen wird. Sie wurden deshalb sorgfältig mit rektifiziertem Schwefelkohlenstoff gewaschen; aber weder nach Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes blieb Schwefel zurück, noch war die Zusammensetzung des Rückstandes eine andere geworden. Es mufste also eine chemische Bindung des Schwefels angenommen werden.

Die vorstehenden Analysen zeigen, dafs, solange metallisches Kupfer vorhanden ist, der braune oder schwarze Körper Sulfür ist. Die Farbenänderung hat nur darin ihren Grund, dafs der Niederschlag dichter und grobkörniger wird. Das in gröfseren Mengen gebildete Sulfat erscheint als grünlicher Körper dem Niederschlage beigemengt und mufs durch sorgfältiges Waschen entfernt werden. Es erscheint wichtig, hier nochmals zu konstatieren, dafs ebensowenig beim Waschen mit heifsem oder kaltem Wasser, wie beim Trocknen an der Luft oder im Kohlendioxydstrom eine Oxydation dieses Sulfuretes wahrgenommen werden konnte. Bei den beiden letzten Präparaten erschien, wenn sie trocken auf das

Filter gebracht und mit Ammoniak übergossen wurden, das Filtrat sofort ein wenig blau gefärbt, es mochten also Spuren von Sulfat vorhanden sein, welches seinen Ursprung wohl von dem bedeutend leichter als Sulfür oxydierbaren Sulfid, das in diesen Körpern vorhanden ist, herleitet. Nun ist allerdings die Oxydationsfähigkeit eines durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfides eine bedeutend stärkere, aber immerhin zeigen die hier auftretenden Spuren von Sulfat, dafs auch dieses Sulfid oxydationsfähiger ist als Sulfür.

Unter den angegebenen und verschiedenen anderen Versuchen, die angestellt wurden, fand sich nicht ein Produkt, welches als Oxysulfuret angesehen werden konnte, und es erscheint wirklich unerklärlich, wie Maumené die oben erwähnten Formeln aufstellen konnte. Betrachtet man nämlich die prozentische Zusammensetzung der von ihm gefundenen Körper:

1. Cu_2S = Cu 79,7 = $Cu_4 : S_2$
   S 20,3,
2. Cu_5S_2O = Cu 78,4 = $Cu_5 : S_2$
   S 16,5,
3. Cu_3S_2O = Cu 70,2 = $Cu_3 : S_2$
   S 23,8,
4. Cu_2SO = Cu 72,4 = $Cu_4 : S_2$
   S 18,4,

so bemerkt man, dafs der Schwefelgehalt beim zweiten Präparat im Verhältnis zum Kupfer niedriger ist als im ersten Präparat, beim dritten aber bedeutend höher ist, um endlich beim vierten wieder in demselben Verhältnis zum Kupfer zu stehen, wie beim ersten Produkt. Ist schon dieses Auf- und Niederschwanken des Schwefelgehaltes höchst unwahrscheinlich, so erscheint folgender Umstand doch noch schwerer glaublich. Man müfste nämlich, wenn diese Körper Oxysulfurete wären, annehmen, dafs heifse konzentrierte Schwefelsäure nicht imstande sei, das Kupferoxyd von dem Sulfuret zu trennen und zu lösen, oder gar mit Maumené an die gesonderte Bildung von Schwefelmetall und Oxyd in der heifsen Säure glauben.

Der bei den Maumené'schen Analysen fehlende Rest läfst sich also nur übereinstimmend mit Pickering durch die Annahme erklären, dafs ersterer unreines Kupfer anwandte, eine Vermutung, die er selbst durch eine ziemlich unverständliche Bemerkung in seiner Arbeit bestätigt, indem er von „einer in Säuren unlöslichen Substanz, welche sich auf

den Kupferspänen findet und in den Oxysulfureten (bis $^1/_{20}$ ihres Gewichts) konzentriert", spricht.

Was nun den chemischen Vorgang bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer anbetrifft, so giebt Maumené dafür gar keine nähere Erklärung. Pickering stellt für die Bildung des Sulfates und des Schwefeldioxyds die bekannte Gleichung:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

und für die Bildung des Kupfersulfurets die Gleichung:

$$5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$$

auf.

Die Meinung, dafs das Sulfuret durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht, ist durchaus unhaltbar, da sich in keinem Falle letzteres nachweisen liefs. Hätte sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kupfer aber Schwefelwasserstoff gebildet und wäre derselbe auch in seiner Hauptmenge mit dem Kupfer in Verbindung getreten, so hätten doch Spuren sich bemerkbar machen müssen. Der Ansicht, dafs freier Schwefel, welcher durch Reduktion der Schwefelsäure entstanden gedacht wird, sich mit dem Kupfer verbinden soll, einer Ansicht, die von Calvert und Johnson aufgestellt wurde, stimmt Pickering nicht zu, da er die Entstehung von freiem Schwefel durch Reduktion der Schwefelsäure mittelst nascierenden Wassersstoffs, noch mehr aber seine Verbindung mit dem metallischen Kupfer für unwahrscheinlich hält. Er nimmt inbetreff der Bildung des Sulfurets an, dafs die Schwefelsäure durch das Kupfer unter Bildung von Sulfür zersetzt wird, allein er macht keine näheren Angaben, wie er sich den Vorgang denkt. Die Ansicht von Calvert und Johnson sucht er mit einem Experiment zu widerlegen, indem er eine gewogene Menge Schwefel zu der angewandten Schwefelsäure und dem Metall brachte und nach Beendigung des Versuchs konstatieren konnte, dafs weder der Schwefel bedeutend vermindert, noch das Sulfuret an Gewicht zugenommen hatte. Allein dieser Beweis erscheint nicht zutreffend, denn die Fähigkeit des Schwefels, sich mit Kupfer zu verbinden, ist natürlich im Momente der Abscheidung aus einer Verbindung eine wesentlich andere, als die von gefälltem oder sublimiertem Schwefel, wie das ja die Erfahrung bei fast allen Elementen *in statu nascendi* zeigt. Auch mit der Thatsache, die Pickering anführt, dafs nämlich vor vollständiger Lösung des Kupfers kein freier Schwefel auftritt, sondern nur Kupfersulfür gebildet wird, vermag er nicht die Annahme der Schwefelbildung zu widerlegen. Da nämlich die Thatsache

unbestritten ist, dafs das Kupfer auf die Schwefelsäure reduzierend wirkt (wie schon die Bildung des Schwefeldioxyds zeigt), so mufs eben nur an der Berührungsstelle des Kupfers mit der Säure die Reduktion eintreten, und der *in statu nascendi* befindliche Schwefel wird sofort mit dem vorhandenen metallischen Kupfer sich zu Kupfersulfür vereinigen. Nach den vorliegenden Versuchen geht die Bildung des Kupfersulfürs unzweifelhaft in der Weise vor sich, dafs die Schwefelsäure durch das metallische Kupfer bis zum Schwefel reduziert wird und dieser allerdings nicht frei erscheint, sondern sich sofort mit dem Metall vereinigt, zumal der Schwefel eine bedeutende Affinität zum Kupfer besitzt. Ob bei diesem Prozefs zuerst Wasserstoff entsteht, welcher seinerseits reduzierend wirkt, erscheint fraglich. Diesem Vorgange würden etwa folgende Gleichungen entsprechen:

1. $3Cu + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 3H_2$,
2. $3H_2 + H_2SO_4 = 4H_2O + S$,
3. $2Cu + S = Cu_2S$,

oder zusammengezogen:

$$5Cu + 4H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 4H_2O + Cu_2S.$$

Ein diesem Vorgange analoger Prozefs tritt ja bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Zink ein, wobei dieselbe durch den nascierenden Wasserstoff ebenfalls reduziert wird und dem entweichenden Wasserstoff sich auch Schwefelwasserstoff beimengt, da in diesem Falle eine Bildung von Schwefelzink ausgeschlossen ist.

Sobald sämtliches Kupfer von der Schwefelsäure gelöst ist, hört die Bildung von Schwefel aus der Schwefelsäure auf und die überschüssige Säure wirkt auf das Sulfür weiter ein. Diese Einwirkung wird ganz richtig durch die beiden Gleichungen:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$
$$CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

charakterisiert, und zwar treten beide Reaktionen zu gleicher Zeit ein, nicht, wie Pickering angiebt, nach einander, so dafs also die zweite erst dann beginnen würde, wenn die erste beendet ist. Wäre seine Ansicht die richtige, so dürfte der Schwefelbelag im oberen Teile des Kolbens und im Leitungsrohr nicht gleich nach Lösung des Kupfers erscheinen, sondern erst, nachdem sämtliches Sulfür in Sulfid verwandelt ist, und es müfste ein nach dem Auftreten des Schwefelbelages erhaltenes Produkt stets einen höheren oder mindestens gleichen Prozent-

gehalt an Schwefel zeigen, als ihn das Sulfid besitzt; denn dann dürfte ja kein Sulfür mehr vorhanden sein und der Niederschlag nur aus Sulfid bezw. Sulfid und Schwefel bestehen. Allein dies ist nicht der Fall. Die Zusammensetzung des schwarzen Körpers zeigt nur in sehr seltenen Fällen auch bei längere Zeit fortgesetztem Erhitzen einen höheren Schwefelgehalt als das Sulfid, während doch der Schwefelbelag, gleich nachdem das Metall gelöst ist, auftritt und bei einzelnen Versuchen sich in geringer Menge schon vorher zeigt.

Unter einer ganzen Anzahl von Präparaten, die hergestellt wurden, befanden sich nur zwei, bei denen der Schwefelgehalt ein besonders hoher war. Beide waren erhalten worden durch Erhitzen von 100 g Kupferblech mit 600 g Schwefelsäure, und zwar hatte letztere längere Zeit nach Lösung sämtlichen Kupfers weiter eingewirkt:

Präparat A enthielt:

I.		II.	
Cu	67,19	Cu	67,51
S	32,17	S	32,40.

Präparat B enthielt:

I.		II.	
Cu	64,04	Cu	64,51
S	36,98	S	36,66.

Das erstere Produkt ist fast reines Sulfid $\left(CuS = \begin{cases} Cu\ 66{,}32\ Proz. \\ S\ \ 33{,}68\ Proz. \end{cases}\right)$, während das letztere etwa 3 Proz. mehr Schwefel als das Sulfid enthält. Das zweite Präparat wurde deshalb in einem Kölbchen wiederholt mit Schwefelkohlenstoff dekantiert und sorgfältig auf dem Filter gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterliefs. Das gesamte Filtrat liefs beim Verdampfen jedoch nur einen äufserst schwachen Anflug von Schwefel zurück. Der Schwefel hatte sich also nicht gelöst. Dieser Umstand sollte jedoch bald seine Erklärung finden.

Wie schon bemerkt, zeigte bei Herstellung aller Präparate, die noch über die Lösung des Kupfers hinaus erhitzt wurden, der obere Teil des Kolbens und das Leitungsrohr einen Anflug von Schwefel. Dieser Belag erklärt sich dadurch, dafs die einzelnen Partikelchen des nach der oben gegebenen Gleichung entstandenen freien Schwefels durch das Schwefeldioxyd und die Wasserdämpfe mitgerissen werden und sich an Gefäfs und Rohrwandungen anlegen. Bei dem Präparat B war der

Belag im Leitungsrohr besonders stark, etwa 6 bis 8 cm lang, 1 mm stark und so dicht und zusammenhängend, dafs er aus dem Rohr in einzelnen Stücken herausgespült werden konnte. Er wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und wog 0,126. Er erschien amorph und von sehr hellgelber Farbe. Mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit behandelt, löste er sich gar nicht, als er jedoch in einem trockenen Reagenzglase eine Viertelstunde lang im Paraffinbade auf 125° bis 130° erhitzt worden, zusammengeschmolzen und dann erkaltet war, löste er sich schnell und vollständig in Schwefelkohlenstoff auf. Nun wurde das Präparat B in derselben Weise behandelt, um den freien Schwefel löslich zu machen. Während dasselbe vor dem Erhitzen auf 125° bis 130° eine dunkelgraue Farbe hatte, erschien es nachher blauschwarz. Nach dem Erkalten wurde es mit rektifiziertem Schwefelkohlenstoff behandelt, sorgfältig gewaschen und das Filtrat verdampft. Es enthielt 2,882 Proz. Schwefel des angewandten Sulfurets. Der Rückstand bestand jetzt aus: Cu 66,10, S 34,33.

Der hier bei der Zersetzung auftretende Schwefel ist also unlöslich, und Pickering zieht in § 4 seiner Arbeit eine falsche Schlufsfolgerung, wenn er annimmt, dafs der freie Schwefel, welcher in den über die Lösung des Kupfers hinaus erhitzten Präparaten sogar auch in höherem Prozentsatz als im Sulfid vorhanden sein kann, in Schwefelkohlenstoff löslich sein mufs. Die Analyse und das Experiment zeigten, dafs der Schwefel im Gegenteil vollständig unlöslich ist und erst durch Schmelzen und langsames Erkaltenlassen wieder in die lösliche Modifikation umgewandelt werden kann.

Berthelot[1] hat nun behauptet, dafs der Schwefel als unlöslicher aus Verbindungen austritt, in welchen er positiver Bestandteil ist, wie z. B. im Chlorschwefel oder in der unterschwefligen Säure, als löslicher dagegen aus Verbindungen, in denen er negativer Bestandteil ist, wie z. B. im Schwefelwasserstoff, in Schwefelalkalien u. s. w. Cloëz[2] dagegen fand, dafs auch Chlorschwefel, durch Wasser zersetzt, nicht immer unlöslichen Schwefel giebt und aus Schwefelwasserstoff durch Elektrolyse auch unlöslicher Schwefel erhalten wird. Dem gegenüber erklärt Otto,[3] dafs mit ziemlicher Gewifsheit anzunehmen ist, dafs der

[1] Berthelot, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, p. 193.
[2] Cloëz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, p. 266, und Bd. 78, p. 241.
[3] Otto, Lehrbuch d. anorg. Chem. 1863, Schwefel, p. 496.

Schwefel als unlöslicher auftritt, sobald die Ausscheidung in sauren Flüssigkeiten erfolgt, als löslicher aber in alkalischen. Diese Ansicht wird durch die Thatsache, dafs der hier auftretende Schwefel unlöslich ist, bestätigt, und damit wäre auch erklärt, weshalb bei den früher hergestellten Präparaten, die doch auch freien Schwefel enthalten mufsten, niemals solcher durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen wurde.

Es wurden nun zwei der früheren Präparate mit einem Schwefelgehalt von ungefähr 29 Proz. eine halbe Stunde auf 125° erwärmt und dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Körper gaben aber auch jetzt keine Spur von Schwefel an das Lösungsmittel ab. Letzterer mufste also an das Kupfer chemisch gebunden sein. Da nun in der Säure kein freies Kupfer mehr verhanden war, eine Abscheidung von freiem Schwefel aber thatsächlich erfolgt ist, man auch nicht wohl annehmen kann, dafs derselbe vollständig durch die Dämpfe mitgerissen wird, sondern teilweise auch im Niederschlag zurückbleiben mufs, so kann sich derselbe nur mit dem noch vorhandenen Sulfür wieder vereinigen, um Sulfid zu bilden. Dafs diese Bildung schon in der Schwefelsäure erfolgt, ist nicht recht wahrscheinlich, es mufs vielmehr angenommen werden, dafs der Schwefel dem Sulfür hier nur mechanisch beigemengt ist, sich aber beim Erwärmen des trockenen Produktes auf 125° bis 130° mit demselben chemisch zu Sulfid vereinigt. Darauf scheint auch der Umstand hinzudeuten, dafs das vorher grauschwarze Präparat nach dem Erwärmen eine mehr oder weniger blauschwarze, an den Kupferindig erinnernde Farbe annimmt. Die Entstehung des Sulfides erfolgt also in der Säure nach der Gleichung:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

beim Erhitzen des trockenen Sulfürs und Schwefels aber einfach folgendermafsen:

$$Cu_2S + S = 2CuS.$$

Folgender Versuch bestätigt übrigens diese Ansicht. Ganz fein verteiltes braunes Kupfersulfür (wie es bei den Versuchen im Bombenrohr durch Einwirkung ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Sulfid erhalten wurde), mit der um Sulfid zu bilden äquivalenten Menge gefällten Schwefels aufs innigste gemischt, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe zeigt und gleichförmig erscheint, wurde in einem Reagenzglase eine Viertelstunde lang im Paraffinbade auf 125° erhitzt. Das nun nicht mehr hellbraune, sondern blauschwarze Pulver wurde mit

Schwefelkohlenstoff gewaschen und der Analyse unterworfen. Es war Kupfersulfid entstanden. Hierdurch findet die Ansicht, dafs Sulfür mit Schwefel in feiner Verteilung beim nicht zu starken Erwärmen sich in Sulfid umsetzt, ihre Bestätigung. Zugleich ist damit die Erklärung für die Thatsache gegeben, dafs die vorgenannten Präparate selbst nach dem Erwärmen keinen Schwefel an den Schwefelkohlenstoff abgeben.

Vorliegende Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer ergeben also, dafs der chemische Prozefs nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$6Cu + 6H_2SO_4 = Cu_2S + SO_2 + 4CuSO_4 + 6H_2O.$$

Nach Lösung des Kupfers aber wird das Sulfür zu Sulfid und dieses zu Schwefel zersetzt:

$$3Cu_2S + 6H_2SO_4 = Cu_2S + CuS + S + 3CuSO_4 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Der Rückstand besteht also je nach der Dauer der Einwirkung aus verschiedenen Mengen von Sulfür, Sulfid und Schwefel, und bei besonders langem aber nicht zu starkem Erhitzen aus Sulfid und Schwefel.

Schlufsübersicht.

Vorliegende Untersuchungen ergaben kurz zusammengefafst folgende Resultate:

1. Bei der Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Kupfersulfid in der Wärme findet nicht eine Anlagerung von Oxyd an das Sulfid statt, sondern eine Abspaltung des Schwefels aus dem Sulfid.
2. Das Sulfid wird dadurch teilweise oder ganz in Sulfür verwandelt, und zwar schreitet diese Umwandlung um so weiter vor, je höher die Temperatur liegt und je konzentrierter die Oxydlösung ist. Beide Momente, sowohl die Höhe der Temperatur, als auch die Konzentration der Lösung, sind für die Zusammensetzung der Produkte von Wichtigkeit. Das Kupfersulfür wird nicht weiter angegriffen.
3. Der abgespaltene Schwefel wird durch die Kupferoxydlösung zu Schwefelsäure oxydiert, wobei das Oxyd in der ammoniakalischen Lösung in Oxydul umgewandelt wird. Das Filtrat

enthält also auch bei Anwendung von Chlorid-, Nitrat- oder Acetatlösung stets Schwefelsäure.

4. In neutraler oder saurer Lösung tritt dieselbe Reaktion ein, doch kann hier das Oxyd keinen Sauerstoff abgeben, sondern die Kupferlösung wirkt nur als Überträger des Sauerstoffs der Luft.

5. Die Produkte der Einwirkung der Oxydlösung auf das Sulfid sind nicht Oxysulfurete, sondern Verbindungen oder Gemenge von Sulfid und Sulfür, und sie enthalten, mit Ausnahme der aus reinem Sulfür bestehenden, infolge der leichten Oxydationsfähigkeit des Sulfids stets Kupfersulfat. Die prozentische Zusammensetzung der Sulfurete an Kupfer und Schwefel beträgt demnach nicht hundert Prozent. Das dem Kupfersulfat zugehörige Krystallwasser und der im Sulfat chemisch gebundene Sauerstoff wurden nur für Sauerstoff angesehen und deshalb die Körper als Oxysulfurete betrachtet.

6. Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf metallisches Kupfer entstehen nicht Oxysulfurete, sondern, so lange noch metallisches Kupfer vorhanden ist, nur Sulfür, welches zuerst braun, dann schwarz erscheint. Dasselbe oxydiert sich an der Luft gar nicht, oder nur in sehr geringem Maßstabe.

7. Sobald sämtliches Kupfer gelöst ist, erfolgt die weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Sulfür unter Bildung von Sulfid. Dieses wird weiter angegriffen unter Abspaltung von freiem Schwefel. Beide Reaktionen gehen gleichzeitig vor sich.

8. Der bei Zerlegung des Sulfurets abgespaltene und dem Präparat mechanisch beigemengte Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kann sich beim Erwärmen mit Sulfür wieder zu Sulfid vereinigen.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Körper, welche bisher für Oxysulfurete des Kupfers gehalten wurden, nicht solche sind, auch in der angedeuteten Weise keine Oxysulfurete erhalten werden können.

Lebenslauf.

Theodor Johannes Kliche, lutherischer Konfession, wurde geboren am 20. Januar 1857 zu Pakosch (Prov. Posen) als Sohn des Apothekenbesitzers Otto Kliche und dessen Ehefrau Ernstine, geb. Maennel. Nachdem Verfasser die Kgl. Gymnasien zu Thorn und Bromberg von 1867 bis Michaelis 1874 besucht hatte, widmete er sich der Pharmacie. Nach Ablegung der Gehilfenprüfung 1877 und Absolvierung der vorgeschriebenen dreijährigen Servierzeit wurde er Michaelis 1880 in der philosophischen Fakultät der Universität Breslau immatrikuliert und bestand Ostern 1882 das pharmaceutische Staatsexamen. Nachdem er noch fernere drei Semester immatrikuliert gewesen und Vorlesungen der Herren Professoren Göppert, Löwig, Poleck, Meyer und von Richter gehört und seiner Militärdienstpflicht als Apotheker im Kgl. Garnisonlazaret zu Breslau genügt hatte, war er als Rezeptar mehrere Jahre in einer Apotheke thätig. Im Frühjahr 1887 wurde er zum Kgl. Oberapotheker der Reserve befördert. Praktisch arbeitete Verfasser zwei Semester im Kgl. Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Geh. Rat Löwig und vier Semester im Laboratorium des Kgl. pharmaceutischen Instituts der Universität unter Leitung des Herrn Geh. Rat Poleck, woselbst auch vorstehende Arbeit von Neujahr 1888 bis Ostern 1889 ausgeführt wurde.

Seinen hochverehrten Herren Lehrern, insbesondere Herrn Geh. Regierungs-Rat Professor Dr. Poleck, spricht Verfasser an dieser Stelle seinen ergebensten Dank aus.